

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YENİ BİR ÇEVRE DOSTU KOROZYON İNHİBİTÖRÜ 1,7 DİHİDROKSİ AZA
DİPİROMETEN: DENEYSEL VE TEORİK DEĞERLENDİRME**

Alper FİTOZ

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2015**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Alper FİTOZ tarafından hazırlanan “Yeni Bir Çevre Dostu Korozyon İnhibitörü 1,7-Dihidroksi Aza Dipirometen: Deneysel ve Teorik Değerlendirme” adlı tez çalışması 08/05/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Kaan Cebesoy EMREGÜL
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri :

Başkan : Prof. Dr. Levent AKSU
Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi

Üye : Prof. Dr. Kaan Cebesoy EMREGÜL
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Orhan ATAKOL
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. İbrahim DEMİR
Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

08/05/2015

Alper Fitoz

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YENİ BİR ÇEVRE DOSTU KOROZYON İNHİBİTÖRÜ 1,7 DİHİDROKSİ AZA DİPİROMETEN; DENEYSEL VE TEORİK DEĞERLENDİRME

Alper FİTOZ

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Kaan Cebesoy EMREGÜL

Bu çalışmada deneysel ve teorik hesaplama yöntemleri kullanılarak 1,3 difenil prop-2-en-1-on (I), 3-(4-hidroksi fenil)-1-fenil prop-2-en-1-on (II), 3-(4-metoksi fenil)-1-(4-hidroksi-3-metoksi fenil) prop-2-en-1-on (III) ve 1,7-dihidroksi-aza-dipirometen (IV) bileşiklerinin 1M HCl ortamında düşük karbonlu çeliğe karşı korozyon inhibitörü olarak etkileri incelenmiştir. Deneysel yöntem olarak EIS, Tafel, Polarizasyon Direnci, SEM ve PZC teknikleri ile değerlendirilen moleküller ayrıca teorik olarak Gaussian 09 ile DFT/B3LYP ve 6-31G(d) basis seti kullanılarak değerlendirilmiştir. Derişim etkisine ek olarak (IV) inhibitörü için 25, 35, 45 ve 55⁰ C'da sıcaklık etkisi incelenmiştir. Elektrokimyasal ve teorik analizler (IV) inhibitörünün çalışılan bileşikler arasında en iyi korozyon inhibisyon etkisine sahip olduğunu doğrulamışlardır (%IE= 83). (IV) inhibitörü için yapılan sıcaklık çalışmaları ile bazı termodinamik parametreler (ΔH , ΔG , ΔS , E_a) hesaplanmış ve ayrıca bu inhibitörün adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için PZC (Sıfır Yük Potansiyeli / Potential of Zero Charge) çalışmaları adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için uygulanmıştır. Adsorplanan moleküllerin metal yüzeyindeki görüntüleri SEM tekniğiyle elde edilmiştir. Çalışma sonucunda azadipirometen bileşiklerinin çevre dostu olmaları ve nispeten iyi inhibitör özellikleri göstermeleri nedeniyle molekül yapılarında bazı fonksiyonlandırmalar yapılması halinde gelecek vaad ettiği düşünülmektedir.

Mayıs 2015, 66 sayfa

Anahtar Kelimeler: EIS, İnhibitör, Teorik Hesaplama, PZC, Korozyon, Sıcaklık

ABSTRACT

Master Thesis

A NEW ENVIRONMENTALY CORROSION INHIBITOR 1,7 DIHYDROXY AZA DIPYROMETEN; EXPERİMENTAL AND THEORETICAL EVALUATION

Alper FİTOZ

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Kaan Cebesoy EMREGÜL

Experimental and theoretical methods, were applied for evaluation of 1,3 diphenyl prop-2-en-1-one (I), 3-(4-hydroxyphenyl)-1-phenyl prop-2-en-1-one (II), 3-(4-methoxyphenyl)-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) prop-2-en-1-one (III) and 1,7-dihydroxy-azo-dipyromethene compounds as corrosion inhibitors for low carbon steel in 1M HCl media. EIS, Tafel, Polarization Resistance and PZC methods were applied as experimental methods and DFT/B3LYP as theoretical method where 6-31G(d) was used for quantum calculation as basis set. Besides concentration, the effect of temprature was also evaluated at 25, 35, 45, 55⁰ C. Both theoretical and experimental methods confirmed inhibitor (IV) to have the higgest inhibitor efficiency (%IE= 83) among the studied compounds. Besides thermodynamic parameters such as ΔH , ΔG , ΔS , E_a PZC analysis was also performed for evaluation of the surface adsoption mechanism. Images of adsorbed molecules on the metal surface were obtain using SEM. As a result of this study if some functionalizatin is made on the moleculer structure od azo-dipyromethene, a better and enhanced inhibitor can be derived with an up-and-coming future due to its environmentally friendly features and relatively good inhibitor characterictics.

May 2015, 66 pages

Key Words : EIS, Inhibitor, Quantum Calculation, Corrosion, Tempreture

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tezimin hazırlığında benden hiçbir yardımı esirgemeyen, bilgi, öneri ve tecrübeleriyle bana destek olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Kaan C. EMREGÜL'e (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca tez çalışmam süresince sanki kendi öğrencisiymişim gibi benimle ilgilenen bilgi ve tecrübelerini örnek aldığım Sayın Prof. Dr. Orhan ATAKOL'a (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) saygılarımı sunar ve teşekkürü borç bilirim.

Çalışmam sırasında bilgi ve yönlendirmelerinden yararlandığım Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı Bölüm Başkan Yardımcısı Sayın Yrd. Doç. Dr. Hasan NAZIR'a desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Gerek akademik gerekse sosyal hayatta desteğini esirgemeyen Düzce Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Bölüm Başkan Yardımcısı Yard. Doc. Dr. Ümit ERGUN'a ve Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı öğretim üyelerinden Prof. Dr. Mustafa HAYVALI'ya (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) saygılar sunarım.

Çalışmamda ve hayatımda bana her konuda destek veren sevgili arkadaşım Dicle KARABAYIR'a tüm kalbimle teşekkür ederim. Çok değerli aileme, değerli arkadaşlarım Pelin BEKAR ve Abdullah YÜCEL'e desteklerinden dolayı en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Alper FİTOZ

Ankara, Mayıs 2015

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR	iv
KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1 Korozyonun Tanımı ve Önemi	1
1.2 Korozyon Çeşitleri	2
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1 Korozyonun Önlenmesi	4
2.2 İnhibitörler	5
2.2.1 İnhibitör Etkisi	5
2.2.2 İnhibitör çeşitleri	6
2.2.2.1 Anodik inhibitörler	6
2.2.2.2 Katodik inhibitörler	7
2.2.2.3 Adsorpsiyon inhibitörleri (Karma inhibitörler)	7
2.3 Asitli Ortamda İnhibitörler	8
2.4 Korozyon Hızının Belirlenmesi	9
2.4.1 Galvanostatik Yöntem	10
2.4.2 Potansiyostatik Yöntem	10
2.4.2.1 Tafel ekstrapolasyonu	10
2.4.2.2 Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu	12
2.4.2.3 Polarizasyon direnci	13
2.4.3 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi	15
2.5 Teorik Hesaplama Metodu	20
2.5.1 Ab-initio hesaplama Metodu	21

2.5.1.1 Hartree-Fock modeli	22
2.5.1.2 Moller-Plesset modeli	22
2.5.1.3 Configuration Interaction modeli	22
2.5.2 Semi-Empirical hesaplama Metodu	22
2.5.3 Density Functional Theory	23
2.5.3.1 B3LYP	23
2.5.4 Moleculer Mechanics Hesaplama Metodu	23
2.5.5 Basis Setler	24
2.6 Kalkon Bileşikleri	25
2.7 Dihidroksi Aza Dipirometen Bileşiği	25
2.8 Konuyla İlgili Yapılan Çalışmalar	26
3. MATERYAL ve YÖNTEM	41
3.1 Cihaz	41
3.2 Hücre	41
3.3 Elektrot	41
3.4 Çalışma Elektroduna Uygulanan Önışlemler	41
3.5 Çalışma Sırasında Kullanılan Çözeltiler	42
3.5.1 Hidroklorik Asit Çözeltisinin Hazırlanması	42
3.5.2 Kullanılan Kalkon ve Aza Bileşiklerinin Çözeltilerinin Hazırlanması	42
3.6 Çalışılan Bileşiklerin Şekilleri ve Kısaltmaları	43
3.7 Teorik Hesaplama Yöntemi	43
3.8 Yapılan Hesaplamalar	44
4.BULGULAR ve TARTIŞMA	46
4.1 Deneysel	46
4.2 Yüzey Analizleri	56
4.3 Teorik Analizler	57
5. SONUÇLAR	62
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	65

KISALTMALAR DİZİNİ

A	örneğin yüzeyi
β_a	anodik Tafel sabiti
β_c	katodik Tafel sabiti
(I)	1,3 difenil prop-2-en-1-on
(II)	3-(4-hidroksi fenil)-1-fenil prop-2-en-1-on
(III)	3-(4-metoksi fenil)-1-(4-hidroksi-3-metoksi fenil) prop-2-en-1-on
(IV)	[3-(4-hidroksifenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(4-hidroksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden] amin
ΔE	enerji farkı
E_a	aktivasyon enerjisi
E_{corr}	Korozyon potansiyeli
E_{HOMO}	HOMO orbitallerinin enerji seviyeleri
E_{LUMO}	LUMO orbitallerinin enerji seviyeleri
ΔG_{ads}	adsorpsiyon serbest enerjisi
ΔH_{ads}	adsorpsiyon entalpisi
i_{corr}	korozyon hızı
K_{ads}	adsorpsiyon katsayısı
η	inhibisyon etkisi
R_p	Polarşzasyon direnci
ΔS_{ads}	adsorpsiyon entropisi
T	sıcaklık
TNC	toplam negatif yük
θ	yüzey kaplama kesri

ŞEKİLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Örnek Tafel eğrisi.....	11
Şekil 2.2 Örnek Polarizasyon eğrisi.....	15
Şekil 2.3 Örnek Nyquist grafiği.....	18
Şekil 2.4 Örnek Bode grafiği.....	19
Şekil 2.5 Kalkon Bileşiklerinin Sentez Şeması.....	25
Şekil 2.6 1,7-Dihidroksi Aza Dipirometen Bileşiğinin Sentez Şeması.....	25
Şekil 2.7 Cl içeren Shiff bazlarının kimyasal yapıları ve kısaltmaları.....	26
Şekil 2.8 Tz1, Tz2 ve Tz3 inhibitörlerinin kimyasal yapıları ve isimleri.....	28
Şekil 2.9 (1A), (1B), (1C), (1D), (2A) ve (2B) inhibitörlerinin kimyasal yapıları ve İsimleri.....	29
Şekil 2.10 2-piridin karbonitril inhibitörünün EIS eğrileri.....	31
Şekil 2.11 (AO), (BO) ve (CO) oksim türevlerinin bileşiklerin kimyasal yapıları.....	31
Şekil 2.12 CATM, FATM ve DATM inhibitörlerinin kimyasal yapıları.....	32
Şekil 2.13 Azometin türevlerinin kimyasal yapıları ve kısaltmaları.....	32
Şekil 2.14 (I), (II) ve (III) numaralı triazol inhibitörlerinin kimyasal yapıları.....	34
Şekil 2.15 1 ve 2 inhibitörlerinin kimyasal yapıları, isimleri ve kısaltmaları.....	35
Şekil 2.16 Compound (1) ve (2)'nin kimyasal yapıları, isimleri ve molekül Ağırlıkları.....	36
Şekil 2.17 2-PCT ve 4-PCT inhibitörlerinin kimyasal yapıları.....	37
Şekil 2.18 1-M ve 2-M inhibitörlerinin kimyasal yapıları.....	38
Şekil 2.19 MPDD ve PPD inhibitörlerinin kimyasal yapıları.....	40
Şekil 2.20 MPDD molekülünün farklı konsantrasyonlarda ki EIS eğrileri.....	40
Şekil 4.1 (IV) inhibitörünün maksimum konsantrasyon grafiği.....	46
Şekil 4.2 (IV) inhibitörünün farklı konsantrasyonlarda EIS eğrileri.....	49
Şekil 4.3 (IV) inhibitörünün farklı konsantrasyonlardaki Tafel eğrileri.....	49
Şekil 4.4 (IV) inhibitörü ve inhibitör içermeyen 1M HCl ortamı için log(i)-1/T grafiği.....	52
Şekil 4.5 Çalışılan inhibitörlerin adsorpsiyon izotermi.....	54
Şekil 4.7 (IV) inhibitörü için Van't Hoff denlemi ile elde edilen grafik.....	55
Şekil 4.8 (IV) inhibitörünün PZC analizleri sonucu elde edilen grafik.....	56

Şekil 4.9 1M HCl ortamındaki ve (I), (II), (IV) inhibitörlerini içeren ortamlardaki Metal yüzeyinin SEM analizleri. a, b, c ve d sırasıyla inhibitör içermeyen 1M HCl ortamı, (I) inhibitörü, (II) inhibitörü ve (IV) inhibitörünü içeren ortamlarda ki metal yüzey morfolojileri.....	57
Şekil 4.10 (IV) inhibitörünün sırayla optimize edilmiş geometrisi, HOMO ve LUMO orbital merkezleri.....	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Salhp, Salmp, Salmop ve Salnp.HCl shift bazlarının isimleri.....	26
Çizelge 2.2 BAMP, NAMP, PMP ve TMP Shift bazlarının isimleri.....	27
Çizelge 2.3 ATT, AMTT ve AETT inhibitörlerinin teorik olarak hesaplanan molekül orbital parametreleri.....	28
Çizelge 2.4 Tz1, Tz2 ve Tz3 inhibitörlerinin quantum kimyasal parametreleri.....	29
Çizelge 2.5 Me-Q=S, Q=S ve Cl-Q=S inhibitörlerinin bazı teorik değerleri.....	30
Çizelge 2.6 SB ₁ , SB ₂ , SB ₃ , SB ₄ ve SB ₅ inhibitörlerinin kuantum parametreleri.....	33
Çizelge 2.7 2A4MT inhibitörünün EIS ve LPR testleri sonucu elde edilen veriler.....	33
Çizelge 2.8 2A4MT ve H-p-2A4MT inhibitörlerinin kuantum parametreleri.....	33
Çizelge 2.9 (I), (II) ve (III) inhibitörlerinin PM3 ve 6-311G yöntemleri ile hesaplanan teorik parametreleri ve yüzde polarizasyon dirençleri.....	35
Çizelge 2.10 Compound (1) ve (2)'nin quantum parametreleri.....	36
Çizelge 2.11 2-PCT ve 4-PCT moleküllerin elektro kimyasal parametreleri.....	37
Çizelge 2.12 4D2P inhibitörünün teorik hesaplama ile elde edilen bazı verileri.....	37
Çizelge 2.13 1-M ve 2-M inhibitörlerinin Tafel sonuçları.....	38
Çizelge 2.14 1-M ve 2-M inhibitörlerinin termodinamik parametreleri.....	39
Çizelge 2.15 1-M ve 2-M inhibitörlerinin quantum kimyasal parametreleri.....	39
Çizelge 2.16 PDDH ₂ ²⁺ ve MPDDH ₂ ²⁺ bileşiklerinin teorik moleküler orbital enerjileri ve dipol momentleri.....	40
Çizelge 3.1 Kullanılan çözeltilerin inhibitör içerikleri.....	42
Çizelge 3.2 Aza dipirometen ve Kalkon bileşikleri, kısaltmaları ve IUPAC Adlandırmaları.....	43
Çizelge 4.1 Çalışılan inhibitörlerin Tafel ekstrapolasyonu ile elde edilen elektrokimyasal parametreleri.....	47
Çizelge 4.2 Çalışılan inhibitörlerin EIS yöntemi ile elde edilen elektrokimyasal parametreleri.....	48
Çizelge 4.3 (IV) inhibitörünün farklı sıcaklıklarda yapılan Tafel ölçümlerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.....	51
Çizelge 4.4 (IV) inhibitörünün EIS yöntemi ile yapılan sıcaklık çalışmalarında elde edilen elektrokimyasal parametreler.....	52

Çizelge 4.5 (IV) inhibitörünün termodinamik parametreleri.....	53
Çizelge 4.6 Çalışmada incelenen inhibitörlerin bazı teorik parametreleri.....	58
Çizelge 4.7 (IV) inhibitörünün molekül iskeletindeki atomların Mulliken cinsinden atomik yükleri.....	60

1. GİRİŞ

1.1 Korozyonun Tanımı ve Önemi

Metalik malzemelerin katı, sıvı ve gazlar tarafından aşındırılarak özelliklerini yitirmesi ve kullanılamaz hale gelmesine genel olarak 'Korozyon' adı verilir. Korozyon, metalin fiziksel, kimyasal, mekanik veya elektriksel özelliklerinde bozulmalara neden olur.

Korozyon, koruyucu mekanizma bozulduğunda, tükendiğinde ya da metal açıkta kaldığında ortaya çıkar. Genel olarak neredeyse bütün çevresel şartlar metal/ortam sistemlerinde metale bozucu etki yapmaktadırlar.

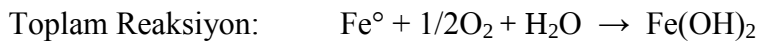
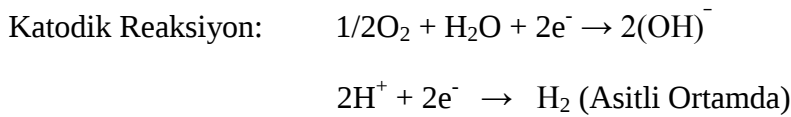
Metallerin hemen hepsi (saf olarak doğada bulunan altın ve platin hariç) doğada oksit sülfat ve karbonat formlarında bulunurlar. Endüstride kullanım için ise bu metaller saf hale getirilirler. Bu işlem sonucunda saf hale getirilen metallerin enerji kapasiteleri artar ve entropileri (düzensizlikleri) azalır. Fakat saf hale getirilmiş metaller "Termodinamik Yasalar" uyarınca doğada bulundukları daha kararlı formlarına dönme eğilimi göstererek entropilerini arttırırlar. Metali saflaştırma prosesi, harcanan enerji yanında kullanılan insan gücü ile büyük maliyetlere yol açmaktadır. Bu nedenle korozyon, çağımız dünyası için önemli bir problemdir.

Korozyona en çok uğrayan materyaller elektrokimyasal reaktiviteleri sayesinde metallerdir. Bu da onların oksijene olan ilgileri ile alakalıdır. Örneğin serbest halde kararlı olan metallerin (Pt, Ti vb) korozyon dayanıklılıkları yüksekken, oksijen ilgisi daha fazla olan metallerin (Fe gibi) korozyon dayanımları oksitlenme olgusundan dolayı daha fazladır. Metallerin korozyona uğramaları için ana kriter oksijen ilgileriyle bunun yanı sıra birçok yan etken de mevcuttur. Mesela alüminyum oksijen ilgisinin iyi olmasından dolayı korozyon direnci yüksek bir malzeme halini alır. Şöyle ki alüminyumun dış yüzeyi çok hızlı oksitlenir ve yüzey tamamen oksitlendikten sonra oksitlenme durur ve daha alt yüzeylerin oksitlenmesi engellenir. Yani yüzey oksitlenmeye karşı alüminyum oksitle kaplanmış olur.

Metal korozyonu için en önemli materyal demirin korozyonudur. Demir doğada oksitleri halinde bulunur ve demir filizlerinden elde edilir. Demir üretiminin kolay olması, maliyetinin yüksek olmaması demirin endüstride çokça kullanılmasını sağlamaktadır. Özellikle petrol/doğal gaz boru hatlarında, askeri silah, helikopter ve tanklarda, uçaklarda, demir yollarında ve bir çok alanda demir/çelik ürünleri fazlasıyla kullanılmakta olduğundan metaller arasında demirin korozyonu en önemlisi ve en tehlikelisi. Endüstride kullanılan metaller kaplanarak korunmaya çalışılmaktadır. Buna rağmen kaplamada oluşabilecek çok küçük bir sızıntı metalin korozyona uğraması için yeterlidir.

Korozyon insanların günlük yaşamının bir parçasıdır ve korozyon dayanımı hakkında bilmediklerimiz insanların hayatlarına mal olabilmektedir. Üretilen metallerin korozyona uğradıktan sonra geri dönüşümü oldukça zor prosesdir. Korozyon ile ilgili problemler genellikle mühendislik alanında ve birleşik multi-disiplin çalışmalarla araştırılmaktadır.

Korozyon sırasında anodik (elektron veren, yükseltgenme) reaksiyonlar ile katodik (elektron alan, indirgenme) reaksiyonları birlikte oluşur. Demir metalinin bulunduğu ortamdaki anodik ve katodik reaksiyonlar şunlardır:



1.2 Korozyon Çeşitleri

Korozyon doğal bir süreçtir ve yavaş ilerleyen bir reaksiyondur. Korozyonun sınıflandırılması korozyonu tanıma ve alınacaklar önlemler açısından önemlidir. Korozyona uğrayan metal yüzeyinin görünümü, korozyonun oluşum şekli ve

mekanizması gibi faktörlere göre korozyon çeşitli sınıflara ayrılır. Aşağıda korozyon sınıfları gösterilmektedir.

- 1) Genel korozyon
- 2) Galvanik korozyon
- 3) Çukur korozyonu
- 4) Taneler arası korozyon
- 5) Erozyon korozyonu
- 6) Yorulma korozyonu
- 7) Kaynak korozyonu
- 8) Gerilim-çatlama korozyonu
- 9) Hidrojen kırılabilirliği korozyonu

2. KURAMSAL TEMELLER

Korozyonu sıfıra indirmek her ne kadar zorda olsa korozyonu yavaşlatarak zararlarını ve maliyetini önemli ölçüde azaltmak mümkündür. Bunun için ilk olarak yapılması gereken metalin bulunduğu ortamların korozyona nasıl etki ettiğini bilmektir. Aşağıda korozyona etki eden parametreler sıralanmıştır.

1. Ortamın etkisi
2. Sıcaklığın etkisi
3. Malzeme seçiminin etkisi
4. Taneler arası özellik farkları
5. Sistem dizaynı
6. Sistemin bulunduğu ortamın oksijen konsantrasyonu
7. Zemin elektriksel özgül direncinin etkisi

2.1 Korozyonun Önlenmesi

Korozyon endüstriyel dünyada istenilse de vazgeçilemeyen bir problemdir. Bunun nedeni olarak ülkelerin yaptığı harcamalar, gezegenimizin kaynaklarının hızla tüketilmesi, çevresel faktörler gibi birçok etken kanıt olarak gösterilebilir. Korozyonu önleme yöntemleri aşağıda belirtilmektedir;

1. Derişimin değiştirilmesi
2. Anodik koruma
3. Katodik koruma
4. Kaplamalar
5. Uygun malzeme seçimi
6. Doğru tasarım
7. Boyama veya asıl metale başka bir metal giydirilmesi
8. Oksijen ya da yükseltgeyicilerin uzaklaştırılması
9. Sıcaklığın değiştirilmesi
10. Hızın azaltılması

Ülkemizde korozyon nedeniyle harcanan paranın gayri safi milli gelirinin % 4,5'i olduğu düşünülmektedir.

Halihazırda mevcut sistemler üzerinde de kullanılabilirliği, ekstra yatırım gereksinimlerine gerek duyulmaması sebebiyle son yıllarda maliyetindeki avantaj göz önüne alındığında inhibitör uygulamaları oldukça önem kazanmıştır.

2.2 İnhibitörler

İnhibitörler ortama eklendiklerinde korozyon hızını azaltan hatta ihmal edilecek düzeye getiren genellikle çeşitli organik moleküllerdir. İnhibitörler ya anot tepkimelerini ya katot tepkimelerini ya da her ikisinin hızlarını azaltarak korozyon hızını yavaşlatırlar. Son yıllarda yapılan çalışmalar inhibisyon mekanizmalarını açıklarken genel olarak organik korozyon inhibitörlerinin yavaşlatma görevini aşağıdaki şekillerde yaptıklarını vurgulamaktadırlar.

1. Yüzeyde ince bir film olarak adsorplanarak
2. Kalın bir korozyon ürünü oluşumunu etkileyerek
3. Koruyucu birikinti oluşturarak
4. Korozyonu oluşturan bileşeni uzaklaştırarak
5. Korozyonu oluşturan bileşenin etkinliğini gidererek

Bazı durumlarda ise bu etkilerin birkaçı bir arada korozyonu önlemektedirler.

2.2.1 İnhibitör etkisi

İnhibitör etkinliği çeşitli yollardan belirlenebilmektedir ve bunlardan İnhibitör etkinliğine etki eden başlıca faktörler şu şekildedir;

- a) Organik molekülün büyüklüğü
- b) Aromatik veya konjüge bağlanma
- c) Karbon zincir uzunluğu
- d) Metalin bağlanma veya kompleks oluşturma gücü

- e) Molekülde bağlanan atom veya grup sayısı (π veya σ bağı olabilir)
- f) Molekül üzerinde bulunan eşleşmemiş elektron çifti bulunduran elementler (örneğin; N, O, S, P)
- g) π bandı orbital sayısı (çift ve üçlü bağlar)

İnhibitörler çoğu kez ortamda değişmeden kalır. Temel işlevi metal yüzeyini kapatarak metal/ortam ara yüzeyinin direncini arttırmaktadır. Bazı inhibitörler yüzeyi örterken bazıları ise yüzeyde kapatıcı bir tabaka oluşmasına yardımcı olurlar. Bu etkinin biçimi tamamen yüzey ve ortam koşullarına bağlıdır.

İnhibitör etkisi (IE), inhibitörün korozyonu ne kadar önediğini gösteren bir parametredir ve genellikle yüzde olarak (%IE) ifade edilir. İnhibitör etkisinin hesaplanması Eşitlik 2.1’de gösterildiği gibidir.

$$\% IE = \left(\frac{CR_{inhibitörlü} - CR_{inhibitörsüz}}{CR_{inhibitörlü}} \right) \times 100 \quad (2.1)$$

$CR_{INHİBİTÖRLÜ}$: İnhibitör içeren sistemin korozyon hızı

$CR_{INHİBİTÖRSÜZ}$: İnhibitör içermeyen sistemin korozyon hızı

Genel olarak, inhibitör konsantrasyonu arttıkça, inhibisyon etkisi artar. Örneğin, iyi bir inhibitör %90 inhibisyon verdiğinde konsantrasyonu %0,008 ve %85 inhibisyon verdiğinde ise konsantrasyonu %0,004 olmalıdır.

2.2.2 İnhibitör çeşitleri

İnhibitörler yavaşlattıkları tepkime türüne (anodik,katodik) göre 3 grupta sınıflandırılırlar.

2.2.2.1 Anodik inhibitörler

Elektrokimyasal bir sistemde anyonlar anoda doğru hareket ederler. Bunu düşünerek anodik inhibitörlerin genel olarak anyon sınıfında olduklarını belirleriz. Anodik

inhibitörler genellikle inorganik moleküllerdir (ortofosfat, silikat, nitrit ve kromat gibi inorganik maddeler ve organik molekül olarak da benzoat). Yükseltgeyici olmayan inhibitörler ancak çözünmüş oksijen sayesinde etkin olurlar. Bu tip inhibitörler anodik reaksiyonu yavaşlatırlar.

2.2.2.2 Katodik inhibitörler

Asitli ortamlarda hidrojen indirgenmesi, nötr ya da yaklaşık nötr ortamlarda oksijen indirgenmesi gibi katodik tepkime üzerine etkiyerek korozyon hızını yavaşlatan inhibitörlere *katodik inhibitörler* denir.

Elektrokimyasal bir sistemde katyonlar katoda doğru hareket ederler bundan yola çıkarak genellikle katodik inhibitörlerin katyonlar olduğu belirlenir. kimyasal ya da elektrokimyasal olarak çökelirler ve yüzeyi yalıtırlar.

2.2.2.3 Adsorpsiyon inhibitörleri (Karma inhibitörler)

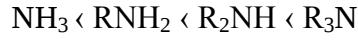
Adsorpsiyon inhibitörleri en geniş inhibitör sınıfıdır. Genel olarak organik moleküllerdir ve metal yüzeyinde adsorplanarak metalin çözünmesini ve metal yüzeyinde ki indirgenme tepkimelerini azaltırlar. Bu tip inhibitörler metalin bütün yüzeyinde adsorplandıklarından çift etki gösterirler yani hem anodik hemde katodik reaksiyonları engellerler. Buna rağmen anodik ve katodik reaksiyonlara etkileri çoğu zaman birbirinin aynı değildir.

Bu inhibitörler üç grupta toplanabilir:

- a) Organik nitrit ve aminler gibi azot içeren bileşikler
- b) HS^- ya da S^{2-} ya da halkada kükürt içeren bileşikler
- c) Hem kükürt hem azot içerenler, özellikle tiyo karbamidler

Aminlerin adsorpsiyonu amin-metal bağlarının gücüne ve aminin çözünürlüğüne bağlıdır. Amin-metal bağının gücü azot atomunun elektron yoğunluğunun büyük olması

ve elektronların koordinasyon bağı oluşturma kapasitesiyle ilgilidir. Alifatik aminlerin inhibitör gücü aşağıda verilen sıraya göre artar.



Genel olarak organik korozyon inhibitörleri yavaşlatma görevini aşağıdaki şekillerde yaparlar:

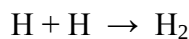
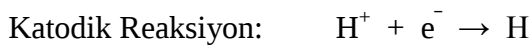
1. Metal yüzeyine molekül kimyasal olarak adsorplanır
2. Molekül metal iyonu ile kompleks oluşturarak katı örgüsünde kalır
3. Korozyon yapan maddeyi nötr yapar
4. Korozyon yapan maddeyi absorplar

2.3 Asitli Ortamda İnhibitörler

Asidik ortamda bulunan metal veya çelik alaşımlarının korozyonu çeşitli inhibitör molekülleri ile engellenebilir. Bunlar klor içeren tuzlar, karbonmonoksit, ve genellikle yapısında elektronegatif ve elektron paylaşımına uygun olan atomlar (N,O,S) bulunduran buna ek olarak yapısında bir çok π -elektronu bulunduran organik moleküller inhibitör olarak etkilidirler. Ayrıca yapısında V. ve VI. Grup atomları (azot, fosfor, arsenik, oksijen, sülfür, selenyum) bulunduran organik moleküllerde inhibitör olarak etkilidirler.

Asitli ortamda inhibitörler genelde ilk olarak metal yüzeyine adsorbe olur, bu sırada oksijen gazı çıkışı meydana gelmektedir. Adsorbe olan inhibitör ya anodik reaksiyonları ya katodik reaksiyonları ya da her ikisini birden yavaşlatır.

Asitli ortamdaki metalin korozyon reaksiyonları aşağıda gösterilmektedir.



İnhibitörlerin metal yüzeyine adsorpsiyonları belli mekanizmalar içerisinde gerçekleşir. İnhibitör mekanizmasına etki eden faktörler aşağıda listelenmektedir.

1. İnhibitörün konsantrasyonu
2. Asidin pH'ı
3. Asidin anyonunun niteliği
4. Çözelti içinde başka maddelerin bulunması
5. Metalin niteliği
6. İkinci bir inhibitör bulunması
7. İkinci inhibitörün oluşturduğu denge değişimleri

İnhibitörler metal yüzeyine adsorplandıklarında inhibitif etki gösterirler ve çoğunlukla kaplanmış yüzey kesri (θ) ile orantılıdır. Küçük yüzey alanında ($\theta < 0,1$) adsorplanmış inhibitörün etkisi korozyon reaksiyonunu önlemede büyük yüzey alanına göre daha iyi olabilir.

Adsorpsiyon olduğunda, elektrostatik çekim kuvveti, metal-çözelti arayüzeyinde ki iyonik yükler veya adsorplanmış maddenin dipolü ve metalin elektrik yükü arasındadır. Çözeltide, metal yüzeyindeki yük, metalin potansiyelini gösterir. Metalin potansiyeli pozitif olduğunda, anyonun adsorpsiyonu, metalin potansiyeli negatif olduğunda ise katyonun adsorpsiyonu tercih edilir.

Çalışmamızda HCl asit ortamı değerlendirilmiştir.

2.4 Korozyon Hızının Belirlenmesi

Korozyon hızı üç şekilde belirlenir.

1. Galvanostatik Yöntem
2. Potansiyostatik Yöntem
 - a) Tafel ekstrapolasyonu
 - b) Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu
 - c) Çizgisel polarizasyon veya polarizasyon direnci
3. Elektromikyasal Empedans Spektroskopisi

Çalışmamızda korozyon inhibisyon parametrelerini elde etmek için Tafel Ekstrapolasyonu, Polarizasyon Direnci ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) yöntemleri kullanılmıştır.

2.4.1 Galvanostatik yöntem

Galvanostatik yöntem yakın zamana kadar korozyon çalışmalarında en çok tercih edilen yöntem olarak öne çıkmaktaydı. Bu yöntemde göre, anodik ya da katodik polarizasyon eğrisi elde etmek üzere incelenen metal anot olarak bağlanarak belirli bir akım, R direnci değiştirilerek, bu elektrotlara uygulanır ve onları karşılayan potansiyeller yüksek dirençli bir voltmetreyle ölçülür.

2.4.2 Potansiyostatik yöntem

Son yıllarda korozyon inhibitörleri ile ilgili yapılan çalışmalarda potansiyostatik yöntem çokça tercih edilmektedir. Bu yöntemde göre potansiyostat hem elektroliz devresine akım veren bir elektrik kaynağıdır hem de potansiyeli önceden belirlenen söz konusu metalin potansiyelini belirlenen değerde tutmak için akım şiddeti düzenleyici olarak görev yapar.

Potansiyostatik yöntemde incelenecek metalin potansiyeli ayarlandıktan sonra akımın yönü ve miktarı ölçülerek polarizasyon eğrileri elde edilir. Karma potansiyel kuramı korozyon hızı belirlemesi için uygulanan dört yöntemde temel oluşturur:

- a) Tafel-ekstrapolasyonu yöntemi
- b) Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi
- c) Çizgisel polarizasyon yöntemi ya da polarizasyon direnci yöntemi

2.4.2.1 Tafel ekstrapolasyonu

Tafel ekstrapolasyonu yöntemine göre söz konusu metal için anodik ve katodik tafel eğrileri deneysel olarak belirlenir. Şekil 2.1’de örnek tafel eğrisi gösterilmektedir.

Korozyon potansiyelinden (E_{corr}) başlayıp söz konusu metale anodik akım verildiğinde anotta M metalinin yükseltgenmesine ($M \rightarrow M^{2+} + 2e$) karşılık gelen anodik tafel eğrisi elde edilir. Aynı şekilde E_{corr} potansiyelinden başlayarak söz konusu metale katodik akım verildiğinde ise katodik tafel eğrisi elde edilir. Anodik ve katodik tafel eğrilerinin doğrusal kısımlarının kesim noktalarından Korozyon Potansiyeli (E_{corr}) ve Korozyon Hızı (i_{corr}) belirlenir.

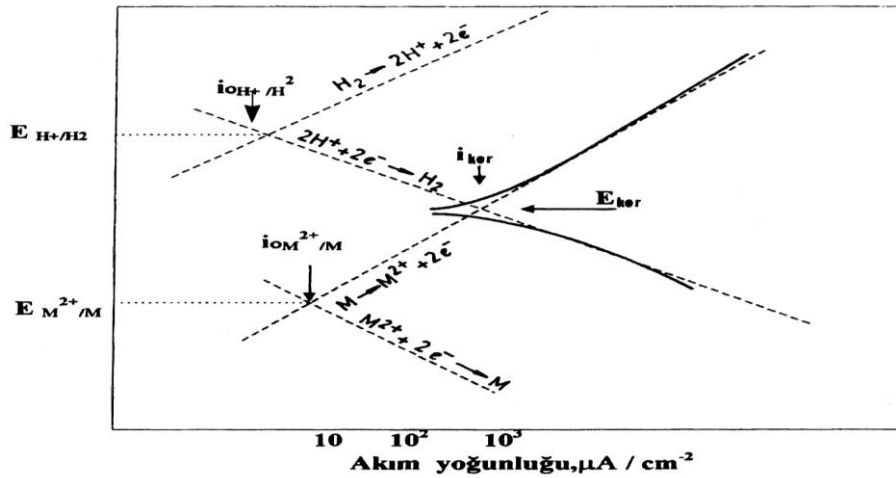
Elektrokimyasal bir sistem için denge tepkimesi akım yoğunluğu i_0 sabit olduğundan bunun sistemin aşırı gerilimi (η) ile olan anodik reaksiyon için bağıntısı Eşitlik 2.2'de görülmektedir.

$$\eta_a = -a_a + b_a \log(i) \quad (2.2)$$

Burada; ' $a_a = 2,3 \beta_a \log i_0$ ve $b_a = 2,3 \beta_a$ ' şeklindedir. Bağıntının katodik reaksiyon için gösterimi Eşitlik 2.4.2.2'de görülmektedir. Bu bağıntılardan yola çıkarak ($b_c = 2,3 \beta_c$ ve $a_c = 2,3 \beta_c \log i_0$) η ve i_0 arasındaki genel bağıntı ise Eşitlik 2.4.2.3'de gösterilmektedir.

$$\eta_c = -2,3 \beta_c \log i/i_0 \quad (2.3)$$

$$\eta_c = a_c - b_c \log i \quad (2.4)$$



Şekil 2.1 Örnek tafel eğrisi

Aktivasyon aşırı gerilimi ile akım yoğunluğu arasındaki ilişkiyi yarı logaritmik olarak veren yukarıdaki bağıntılara ‘Tafel Bağıntıları’ denir. a_a , a_c , β_a , ve β_c ise tafel sabitleridir ve elektrodun bulunduğu ortama ve elektrotta oluşan fiziksel ve kimyasal olaylara göre değişirler. Tafel bağıntıları aşırı gerilim 0,052 volt’tan daha büyük olduğunda η ve i_0 doğrusal olarak değişir. Bu eğrilerin eğimleri β_a ve β_c ’ye bağlıdır. Bunlar sırasıyla anodik ve katodik tafel sabitleridir. β_a ve β_c ’de alınıp verilen elektron sayısına ve aktarım katsayılarına (α) bağlıdır. Eğrilerin şekilleri a_a ve a_c ile yani i_0 , α ve alınıp verilen elektron sayısı ile değişir.

2.4.2.2 Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu

Bu yöntemde polarizasyon eğrisi yalnız katodik bölüm için elde edilir. Katodik polarizasyon eğrisi tercih edilir, çünkü ölçülmesi daha kolaydır. Katodik polarizasyon eğrileri yardımıyla korozyon hızı belirlenmesi yöntemi 1955’de Stern tarafından önerilmiştir (Üneri, 1998). Katodik polarizasyon eğrisinden yararlanarak korozyon hızı belirlenebilir.

Platin gibi inert bir metalden yapılan yardımcı elektrot aracılığıyla, deney elektroduna katodik akım verilir. Devreden geçen akım bir i ampermetresi yardımıyla ölçülür. Bu ölçümler basit galvanostik yöntemle yapılamaz, potansiyostatik yöntem kullanılır.

Korozyon potansiyeli E_{corr} , havasız ortamda bir çözelti içine daldırılmış bir M metale katodik akım uygulanmadan önce, metal örneğinin karşılaştırma elektroduna karşı voltmetrede ölçülen potansiyelidir. Elektrot potansiyeli katodik yönde değiştirilerek, ölçülen akım yoğunluklarının logaritmaları potansiyele karşı grafiğe geçirilir.

Eğri küçük akımlarda doğrusal değildir, ama yüksek akımlarla yarı logaritmik çizimde doğrusallık gösterir. Uygulanan katodik akım, indirgenme reaksiyonunu karşılayan akımla yükseltgenme reaksiyonunu ya da çözünme olayını karşılayan akım arasındaki farka eşittir. Yüksek akım yoğunluklarında uygulanan akım, gerçek uygulamada katodik akıma yaklaşır, çünkü ilgili anodik akım ihmal edilebilir. Uygulanan polarizasyon

eğrisi, korozyon potansiyelinden 50 mV daha aktif bir potansiyelden sonra yarı logaritmik çizimde doğrusal olur.

İdeal koşullar altında Tafel ekstrapolasyon yönteminin duyarlılığı kütle azalması yöntemi duyarlılığına eşit ya da ondan büyüktür. Bu teknik ile çok küçük korozyon hızını belirlemek ve sistemin korozyon hızını belirlemek ve sistemin hızını sürekli olarak denetlemek olanaklıdır (bir polarizasyon eğrisi 10 dakika ya da daha kısa sürede elde edilebilir).

Bu yöntem, kısa sürede sonuç alınabilir ve duyarlık derecesi yüksek olsada yöntemin uygulanmasında bir çok sınırlama vardır. Akla yakın bir doğruluk için Tafel bölgesi en az on kat bir akım yoğunluğu bölgesinde uzanmalıdır. Bir çok sistemde bu duruma, derişim polarizasyonu ve diğer etkenler nedeniyle erişilemez. Ayrıca, bu yöntem yalnız bir indirgenme reaksiyonu içeren sistemlere uygulanır. Çünkü birden çok indirgenme reaksiyonunun yürüdüğü sistemlerde Tafel bölgesinde sapma olur. Özetle katodik polarizasyon eğrisi Tafel bölgesinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu çok yararlıdır ve korozyon hızının çabuk belirlenmesinde bazı durumlarda kullanılabilir (özellikle direnç polarizasyonu nedeniyle anodik Tafel eğrisi elde edilemiyorsa).

2.4.2.3 Polarizasyon direnci

Son yıllarda ‘Polarizasyon Direnci’ ya da ‘ Çizgisel Polarizasyon’ yöntemi korozyon hızını belirlemek amacıyla yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu yöntemin ilk kez 1955’de Simmons ve 1957’de Skold ve Larson tarafından ortaya atılmıştır. Yöntemin kuramsal temelleri 1957’de Stern ve Geary tarafından verilmiştir.

Stern ve Geary ‘ye göre aktivasyon polarizasyonu ile denetlenen bir elektrokimyasal sistemde, korozyon potansiyeli civarında uygulanan Δi akımı etkisiyle oluşan ΔE potansiyel farkı arasında doğrusal bir ilişki vardır. Bu eşitlik 2.5’de görülmektedir.

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{(\beta_a \times \beta_c)}{2,3 \log (\beta_a + \beta_c)} \quad (2.5)$$

β_a ve β_c sırasıyla anodik ve katodik tafel sabitleridir, i_{corr} ise korozyon akım yoğunluğunu gösterir. E (ya da η) ile i arasında üstel bir ilişki varsa E_{corr} civarında ilgili bağıntılarla bazı ihmaller yapılarak yukarıdaki eşitlik 2.5 çıkarılabilir. ΔE ile Δi arasındaki doğrusal ilişki en fazla 10 mV'a kadar uygulanabilmektedir çünkü genel olarak 7 mV'dan daha küçük değerlerde doğrusallıktan sapmalar olmaktadır.

Stern ve Geary Denklemi başka bir şekilde eşitlik 2.6'da gösterilmektedir.

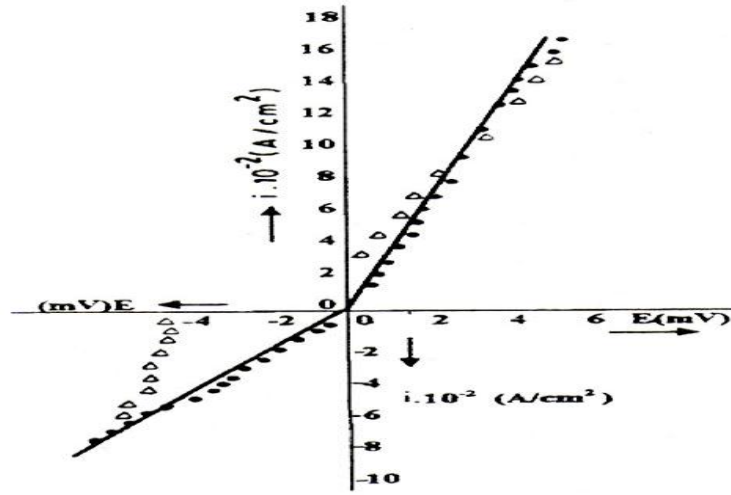
$$i_{corr} = B \frac{\Delta i}{\Delta E} \quad (2.6)$$

Burada; $B = (\beta_a \times \beta_c) / 2,3 (\beta_a + \beta_c)$ 'dir. Eşitlik 2.6'ya göre polarizasyon direncinin tersi korozyon hızı ile orantılıdır ve orantı sabiti B ise E-logi polarizasyon eğimlerinin bir fonksiyonudur. β_a ve β_c elde edilirse korozyon hızı bu eşitlikten doğrudan hesaplanabilir. Şekil 2.2'de örnek polarizasyon eğrisi gösterilmektedir.

Yöntem hem alternatif hemde doğru akım tekniklerine uygulanabilmektedir. Doğru akım tekniğinde, biri karşılaştırma elektrodu olmak üzere üç elektrot tekniği, birbirine benzer metalden yapılmış üç elektrot tekniği ve az çok özdeş iki elektrot tekniği uygulanmaktadır.

Polarizasyon direnci yöntemi yapılan çalışmalar sonucunda birçok diğer yöntemlere üstünlük sağlamıştır, bunlar aşağıda listelenmiştir.

- i. Kolay uygulanabilirlik
- ii. Kullanılan aygıtların diğer yöntemlere göre daha ucuza mal edilmesi
- iii. Diğer yöntemlere göre çok düşük korozyon hızlarını belirleyebilmesi
- iv. Herhangi bir andaki korozyon hızını belirleyebilmesi
- v. Kısa sürede sonuç vermesi
- vi. Korozyon hızını korozyon ortamında belirleyebilmesi



Şekil 2.2 Örnek Polarizasyon eğrisi

2.4.3 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ilk zamanlarda potansiyostatik yöntem ana başlığı altında incelenmekteydi. Fakat üzerine yapılan çalışmalar sonucunda artık ayrı bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi tekniği korozyon reaksiyonlarının serbest kinetiği ve mekanizması hakkında bilgi verir. Ayrıca bu ölçümler sonucu elektrot kapasitansı ve yük transfer kinetiği hakkında veriler elde edilir. Empedans ölçümlerinde elektrokimyasal reaksiyon, resistör (rezistans) ve kapasitörün spesifik birleşimini içeren bir elektronik devreye benzetilir. Bir ya da daha fazla eşdeğer devreyle elektrokimyasal sistem arsında bir ilişki kurularak empedans eğrileri elde edilir.

Bu devrede elektrolit direncini Seri resistans R_0 (ohmik direnç) temsil eder. Yük transfer direnci Paralel direnç R_t ile gösterilir ve korozyon reaksiyon derecesini belirler. Sistem, yüzeydeki filmler ve teller elektrokimyasal hücreyle birleştirilerek ölçülür. Çift tabaka kapasitansı C_{dl} , elektrot elektrolit arayüzeyinde bulunur. Elektrot yüzeyi, elektrolit içindeki zıt yükteki maddelere eş değer miktarda yüklenir ve denge kurulur. Ara yüzeyin dayanıklı bölgelerinde yükler sırayla dağılır, buradanda İyon transfer derecesi belirlenir.

Yüksek frekanslarda, kapasitans (C_{dl}) sadece seri dirence (R_0) yöneltir. Frekans azaldıkça kapasitans iletimi azalır ve R_t 'nin yanıtı artar. Frekans sıfıra yaklaştığında kapasitör iletimi durur ve hücrenin empedansı R_t ve R_0 'dan ölçülür.

Eklenen element Warburg empedansdan bulunur. Bu empedans frekansın kareköküyle orantılıdır ($1/(\omega)^{1/2}$). Bu oran yüksek ve düşük frekanslarda geçerlidir. Difüzyon ise sadece düşük frekanslarda bu orantıya uyar. Difüzyon tabaka etkisi düşük frekanslarda eksenin gerçek bölümünde empedansın bükülmesine sebep olur ve çift yarım daire oluşturur.

Elektrokimyasal hücre elektronik devre modelini temsil eder. Elektronik devre eşdeğer devre olarak da bilinir.

- Doğru akım (dc) teorisinde; teoride direnç ohm kuralıyla tanımlanır. Potansiyel (E), direnç (R) ve akım (I) arasındaki bağıntı eşitlik 2.7'de gösterilmektedir.

$$E = I \times R \quad (2.7)$$

Dc potansiyeli (E) devreye uygulanır, son akım ölçülür ve direnç hesaplanır. Potansiyelin birimi volt (V), akımın birimi amper (A), ve direncin birimi ohm (Ω) dur.

- Alternatif akım (ac) teorisinde; direnç empedans olarak tanımlanır. Potansiyel E, akım I ve empedans Z ile gösterilir ve aralarındaki ilişki eşitlik 2.8'de görülmektedir.

$$E = I \times Z \quad (2.8)$$

Akım ve potansiyel dalgalı biçimde olan genliktir. Sinüs akım dalgası Eşitlik 2.9'da gösterildiği gibi tanımlanır;

$$I = A \times \sin(\omega t + \Phi) \quad (2.9)$$

Burada akım I ile, frekans $\omega = 2\pi f$ ile, maksimum akım şiddeti A ile ve değişen faz Φ ile gösterilmektedir.

Vektör analizi, genlik ve fazın dalgali formunu tanımlamaya yardımcı olduğu için kullanışlı bir metottur. Akım dalgali form vektörü üç farklı yolla gösterilir;

1. Vektörün bittiği noktada x ve y koordinatlarının değeri verilir.
2. Vektör kesinlikle bir açı (θ) ve $|I|$ büyüklüğüyle belirtilir.
3. Açılar gerçek I' ve hayali I'' ile belirtilir. I'' koordinat değeri j ile çarpılır.

$$j = (-1)^{1/2} \quad (2.10)$$

$$I_{toplamlam} = I' + I''j \quad (2.11)$$

Benzer şekilde ac gerilim vektörü Eşitlik 2.12’de görülmektedir.

$$E_{toplamlam} = E' + E''j \quad (2.12)$$

Ac empedansın gösterimi ise Eşitlik 2.13’de görülmektedir.

$$Z_{toplamlam} = Z' + Z''j \quad (2.13)$$

Elektrokimyasal sistem, eşdeğer elektriksel devre terimleriyle gösterilebilir. Bu sistemde R_0 kararsız (dengesiz) direnç, çalışma elektrodu ve referans elektrot arasındaki dirençtir. Polarizasyon direnci R_p elektrot/ çözelti arayüzeyindedir ve elektrokimyasal reaksiyonun derecesinden hesaplanır.

Kapasitans(C) ölçümleri adsorpsiyon ve desorpsiyon reaksiyonları hakkında bilgi verir (elektrot yüzeyinde film oluşumu ve organik kaplamanın tamamlılığı). Difüzyon-kontrol elektrokimyasal reaksiyonları polarizasyon direncinden çok yük transfer direncine bağlıdır.

Ac empedans ölçümlerinin amacı elektrokimyasal sistemi doğrulamak, elektrokimyasal sisteme uygun eşdeğer devre modelini kurmaktır. Çalışılan sistem için karakteristik frekans 0,001-10000 Hz aralığındadır.

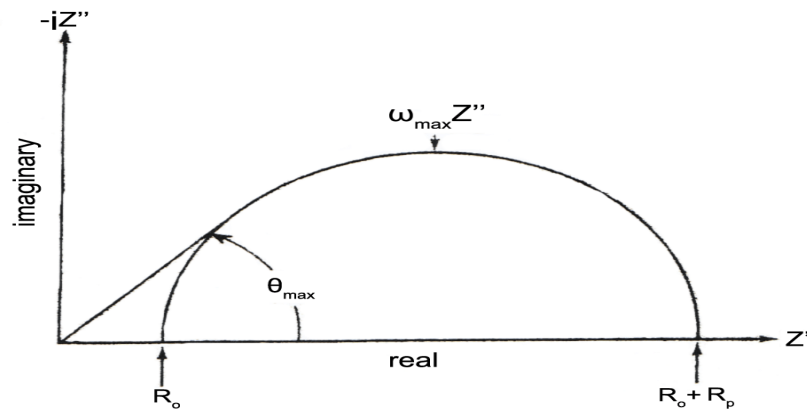
Ac empedans ölçümlerinin deneysel verileri çeşitli frekanslardadır. E' ve E'' gerçek ve hayali gerilimin komponentleri, I' ve I'' gerçek ve hayali akımın komponentleri olarak gösterilir. Gerçek empedans Z' ve hayali empedans Z'' olarak gösterilir.

Verilerden uygulanan her frekans için değişen faz ve toplam empedans hesaplanabilir. Sadece elde edilen eğrinin biçimine bakarak kimyasal sistemin doğru davranışı bulunabilmektedir.

Nyquist grafiğinde Z'' ne karşı Z' çizilir. Örnek Nyquist grafiği Şekil 2.3'de görülmektedir. Bu grafik bir devreye uygun gelmektedir. Bu grafikten Eşitlik 2.15 kullanılarak R₀, R_p ve C_{dl} hesaplanabilir.

$$\omega^{\theta_{\max}} = 2\pi f^{\theta_{\max}} \quad (2.14)$$

$$\omega^{\theta_{\max}} = \sqrt{\frac{1}{C \times R_p[(1+R_p)/R_0]}} \quad (2.15)$$

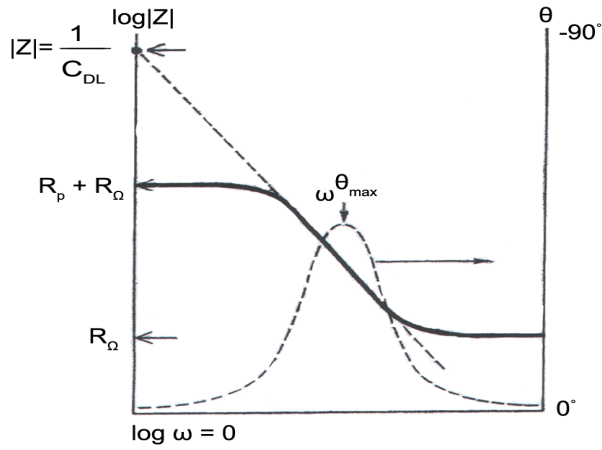


Şekil 2.3 Örnek Nyquist grafiği

Şekil 2.4’de gösterilen Bode grafiği ile Nyquist grafiğinin karşılaştırması aşağıda listelenmiştir.

- Nyquist grafiği yüksek frekanslarda verilerin ekstrapolasyonunda daha etkilidir.
- Veriler dağınık olduğu zaman Bode grafiği, tam yarım daire şeklindeyse Nyquist grafiği tercih edilir.
- Frekans elektrokimyasal sistemin davranışına bağlıdır. Elektrokimyasal sistem Bode grafiğiyle Nyquist grafiğine nazaran daha iyi belirlenebilir.

Bazı elektrokimyasal reaksiyonlar, bir adet derece belirleme basamağından daha fazla olabilir. Her bir basamak sistem-empedans bileşenini temsil eder ve sabit tam dereceyi verir. Ac empedans verileri tek basamağı ayrılabilir ve reaksiyon derecesi ya da bekleme zamanı hakkında bilgi verir.



Şekil 2.4 Örnek Bode grafiği

Bode grafiğini Nyquist grafiğine göre daha avantajlı bir yöntemdir. Bunlar aşağıda listelenmiştir.

- Bode grafiğinde ölçümler uzun zaman almaz, düşük frekanslarda R_p belirlenebilir.
- Grafikte frekansın logaritması kullanılır ve grafik çok geniş frekans aralığında verilir.

- iii. Bode grafiğinde frekans logaritmik olarak aksiste verilir. Böylelikle geniş empedans alanı bu aksise yerleştirilir.

Bu durum Bode grafiğinin bir avantajıdır. Empedans kuvvetle frekansa bağlıdır.

$\log |Z|$ ve $\log \omega$ eğrileri R_p ve R_0 değerleridir. Yüksek frekanslarda, ohmik direnç empedansdan üstündür ve $\log (R_0)$ yüksek frekanstaki horizontal eğriden okunur. Düşük frekanslarda, polarizasyon direnci $\log (R_0 + R_p)$ 'yi verir. Bu değer düşük frekanstaki horizontal yaydan okunabilir. Orta frekanslarda, grafik düz çizgi şeklindedir ve eğimi -1'dir. Bu çizginin $\log |Z|$ ekstrapolasyonunda aksis $\omega = 1$ ($\log \omega = 0$, $f = 0,16$ Hz) C_{dl} ile ilişkisi Eşitlik 2.16'da verilmiştir;

$$|Z| = 1/C_{dl} \times \omega \quad (2.16)$$

Çift tabaka kapasitansı C_{dl} ile gösterilir ve Eşitlik 2.17'de gösterildiği gibi hesaplanır;

$$\omega_{\theta_{\max}} = \left[\left(\frac{1}{C_{dl} \cdot R_p} \right) \times \left(\frac{1+R_p}{R_0} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.17)$$

Bode grafiği Nyquist grafiğine göre daha kullanışlı bir metottur. Ölçüm zamanı kısadır. Veriler dağınık olduğu zaman Bode grafiği daha uygundur. Bazı elektrokimyasal reaksiyonlar bir derece basamağından daha fazladır. Her bir basamak sistem empedans komponentlerini temsil eder ve tam reaksiyon derece sabitini verir. Elektrokimyasal empedans deneyleri bu basamakları ayırt eder ve takip eden basamak dereceleri ya da bekleme zamanları hakkında bilgi verir. Bode grafiğinin dezavantajı ise devre değerinin değişmesi durumunda eğrinin biçiminin de değişmesidir.

2.5 Teorik Hesaplama Metodu

Kuantum kimyasal metotlar hem moleküler yapıyı belirlemek hem de elektronik yapı ve reaktiviteyi aydınlatmak için çok kullanışlı olduğunu çoktan kanıtlamışlardır. Teorik hesaplama yöntemleri özellikle elektrokimyasal çalışmalar için önemlidir ve araştırmacılara korozyon inhibitörlerinin yapısı ve davranışı hakkında nispeten hızlı

bilgiler sağlamaktadırlar. Öyle ki teorik hesaplama yöntemleri korozyon inhibisyon çalışmalarında genel bir uygulama olmaya başlamıştır. Bu tür çalışmalar deneysel çalışmalardan önce molekülün yapısı ve inhibisyon etkisi hakkında bilgi verdiği gibi deneysel çalışmalar sonucu elde edilen verilerle de karşılaştırılabilir veriler ortaya çıkarmaktadır.

Bu hesaplamalar ile molekülün optimize edilmiş geometrisine ek olarak E_{HOMO} , E_{LUMO} ve ΔE değerleri hesaplanarak deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırma yapılmaktadır. Ayrıca moleküllerin Dipol Momenti (μ), atomik yükleri bağ dereceleri ve uzunlukları gibi bir çok parametre kimyasal kuantum hesaplamaları ile elde edilebilir. Son yıllarda bu tür hesapları içeren çalışmalar korozyon çalışmaları ile birleştirilmiş ve önemli sonuçlar alınmıştır. Kuantum kimyasal hesaplamalar için bir çok teknik geliştirilmiş ve kullanılmaktadır. Çalışmamızda da deneysel verilerle karşılaştırma yapılması için DFT/B3LYP yöntemi 6-31G(d) basis set'i kullanılarak moleküllerin optimizasyonu, dipol momentleri(μ), atomik yükleri ve moleküler orbital seviyeleri hesaplanmıştır.

Günümüzde bir çok teorik hesaplama yöntemi geliştirilmiş ve kullanılmaktadır. Bunlar aşağıda listelenmektedir.

1. Ab initio
2. Semi-empirical
3. Density Functional Theory (DFT)
4. Molecular Mechanics (MM)

Yukarıda listelenen metodlar sıkça kullanılmaktadır ve birbirlerine göre avantajları ve dezavantajları vardır.

2.5.1 Ab-initio hesaplama metodu

Bu tip hesaplama metodu sadece teorik prensiplere bağlıdır ve hiçbir deneysel veri kullanılmaz. Kullanılan çok sayıda hesaplama yöntemi aynı temel yaklaşıma sahiptir

farkları ise matematiksel yaklaşımlarındadır. Ab-initio metodu en popüler yöntemlerden biridir fakat hesaplama inanılmaz uzun zaman alabilmektedir.

Ab-initio metodu içinde birkaç model içermektedir. Bunlar Hartree-Fock (HF), Moller-Plesset (MP_N) ve Configuration Interaction(CI) modelleridir.

2.5.1.1 Hartree-Fock modeli

Hartree-Fock (HF), temel Ab-initio modelidir. Bu model Coulombic elektron-elektron itme yaklaşımını kullanmaktadır. HF modeli ile moleküler orbitalleri hesaplamak için iki yol vardır; UHF (sınırsız) ve RHF (sınırlı).

HF modelinin en önemli dezavantajı hesaplamada elektron korelasyonunu hariç tutmasıdır. Aşağıdaki diğer modeller HF hesaplaması ile başlar sonrasında elektron itmesi ile doğrulama yaparlar.

2.5.1.2 Moller-Plesset modeli

Moller-Plesset modeli MP_N ($N=2, \dots, 6$) şeklinde gösterilir. Uygulamada sadece MP_2 ve MP_4 çeşitleri kullanılmaktadır. Diğerleri ise ya çok pahalı hesaplama sistemi gerektirmekte ya da elde edilen sonuçlar karşılaştırılabilir doğrulukta olmamaktadır.

2.5.1.3 Configuration Interaction modeli

Bu yöntem sıklıkla geçiş hallerini hesaplamak için kullanılmaktadır. CI çok kesin değerler verebilir fakat çok pahalı CPU sistemi gerektirmektedir.

2.5.2 Semi-Empirical hesaplama metodu

Bu yöntem hesaplama boyunca deneysel verilerin kesin sayılarını kullanır. Örneğin C=C bağı her zaman 134pm olarak alınır. Bu durum hesaplama süresini oldukça

kısaltsada sonuçlar çok doğru olmamaktadır. Semi-Empirical hesaplama metdodu bu nedenle çok büyük molekülleri hesaplamak için kullanılır.

Metod bir kaç çeşit model içermektedir. Bunlar, ZINDO, parameterized model number 3 PM3, parameterized model number 6 PM6 ve Austin Model 1(AM1) modelleridir. ZINDO, elektronik spektrumu yeniden türetir. En çok UV geçişlerini hesaplamak için kullanılır. AM1 daha çok organik molekülleri modellemek için kullanılır. PM3 modelinde ise diferansiyel diatomik üst üste çakışma integral yaklaşımı kullanılır.

2.5.3 Density Functional Theory hesaplama metodu

Density Functional Theory (DFT) hızla daha popüler bir hesaplama yöntemi olmaktadır. Bunun nedeni ab-initio yöntemi ile elde edilen verilerle karşılaştırılabilir veriler sunmaktadır. Bu metodda CPU süresi oldukça azalmıştır.

DFT metodu HF yönteminin hesaplama türüne göre farklıdır. DFT teorisinde enerjiyi hesaplamak için bir dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğu parametresini kullanmaktadır. DFT metodunun en yaygın olarak kullanılan modeli hibrit olarakta adlandırılan B3LYP modelidir. Ayrıca PW91 ve VWN modelleride vardır.

2.5.3.1 B3LYP

Bu model en fazla kullanılan DFT modelidir ve hibrit olarak adlandırılır. Çünkü bu model düzeltmeler için gradient ve değişim korelasyonlarının her ikisini de kullanmaktadır.

2.5.4 Molecular Mechanics hesaplama metodu

Molecular Mechanics (MM) metodu atomları küreler gibi, bağları da yaylar gibi düşünerek hesaplama yapar. Enerji hesaplamaları için ne dalga fonksiyonunu ne de elektron yoğunluğu yaklaşımlarını kullanır. Bunun için cebirsel bir eşitlik kullanır. Eşitlikdeki sabitler deneysel verilerden ya da bir data kitaplığında depolanan diğer

hesaplamalardan elde edilir. Eşitliklerin ve sabitlerin kombinasyonu bir *force field* olarak adlandırılır.

Bu tip hesaplamalar öyle basit hesaplamalardır ki bunun için Gaussian kullanmaya bile gerek yoktur. Avogadro programı içerisinde direk olarak bu hesaplamalar yapılabilir. İki çeşit hesaplama modeli vardır. Bunlar, Universal Force Field (UFF) ve Merck Molecular Force Field (MMFF) modelleridir. UFF organik ve inorganik moleküller için kullanılabilir. MMFF ise çoğunlukla organik sistemler için kullanılır.

2.5.5 Basis setler

Bir basis set dalga fonksiyonlarının bir kümesidir ve atomik orbitalleri (AOs) tarif etmek için kullanılır. Moleküler orbitaller, atomik orbitallerin lineer olarak birleştirilmesiyle (LCAO) seçilen teorik model kullanılarak hesaplanır.

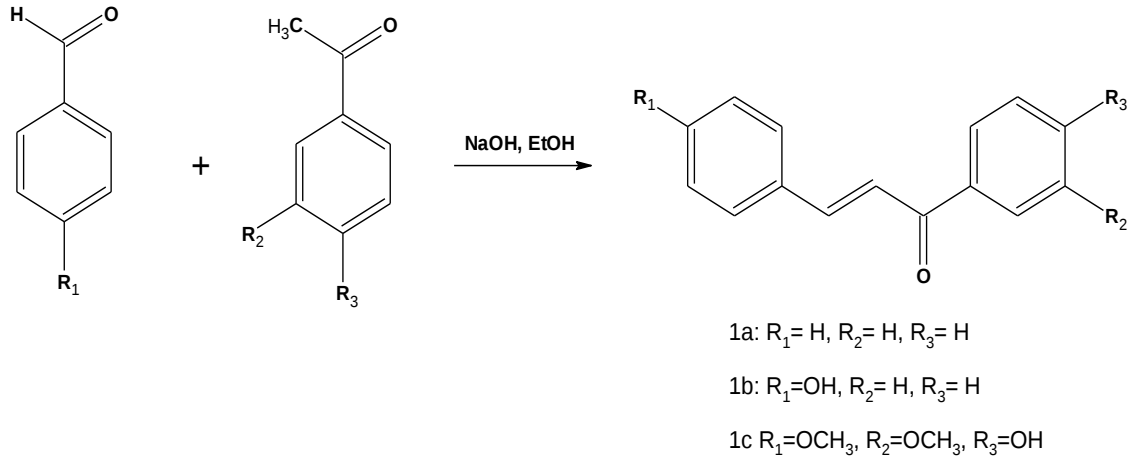
Tüm teorik modeller çalışmak için bir basis sete ihtiyaç duymazlar. Örneğin ab-initio ve DFT metodları basis set spesifikasyonuna ihtiyaç duyarken PM_N ($N=3,...,6$) modeli sonsuz bir basis sete sahiptir. Yapılacak hesaplamanın yaklaşım seviyesi direk olarak kullanılan basis setle ilgilidir. Genelde bu seçim pazarlıksız sonuçların doğruluğu ve CPU süresi arasındadır.

HF modelinde kullanılan basis setlere bir örnek olarak cc-pVDZ gösterilebilir. Burada cc sürekli-korelasyon basis'i, pV polarlanan valans basis'i, XZ ise zeta numarasını (X ikili için D, üçlü için T, dörtlü için ise Q) içerir.

DFT modelinde kullanılan basis setlere bir örnek olarak 6-311G gösterilebilir. Burada 6 Gaussian orbitalleri (GOs) çekirdek orbitali için 3 GTOs iç valans için ve iki farklı GTOs dış valans için kullanılır.

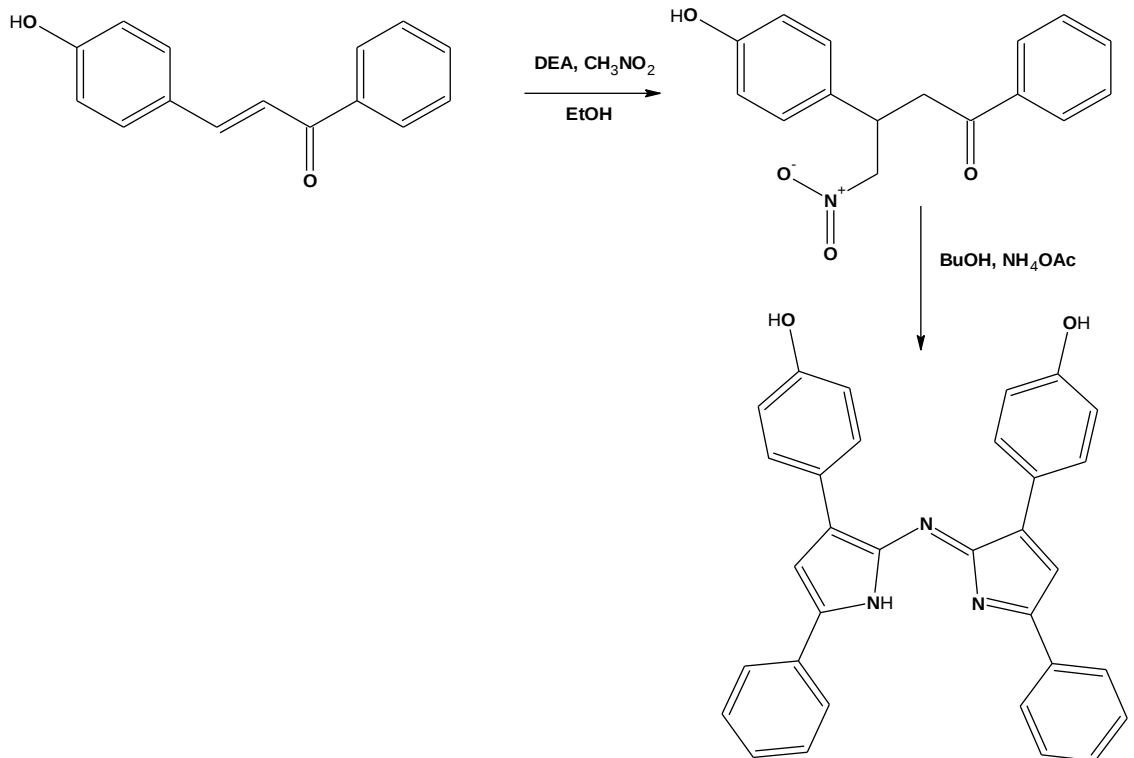
Bu basis setlere polarlanma (d,p ya da **) ve difüzyon (+,++) parametreleride eklenebilir. Örnek olarak 6-31G(d) ve 6-31++G(d) gösterilebilir.

2.6 Kalkon Bileşikleri



Şekil 2.5 Kalkon bileşiklerinin sentez şeması

2.7 Dihidroksi Aza Dipirometen Bileşiği



Şekil 2.6 1,7-Dihidroksi aza dipirometen bileşiğinin sentez şeması

2.8 Konuyla İlgili Yapılan Çalışmalar

Literatürde Shiff bazları, azol, triazol gibi moleküllerin korozyonuyla ilgili bir çok çalışma bulunmaktadır. Ayrıca oksim türevleri ile ilgilide çalışmalar mevcuttur. Çevre dostu olan kalkon bileşikleri önemli olup bunlarla ilgili çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Ayrıca yine çevre dostu olan aza bileşikleriyle ilgili çalışma bulunmamaktadır.

Emregül ve ekibi 2003 yılında bazı elektrokimyasal teknikler kullanarak çeşitli Shiff bazlarının asit ortamında çeliğe karşı korozyon etkisini incelemişlerdir. Kullanılan Shiff bazları aşağıda çizelge 2.1’de gösterilmektedir.

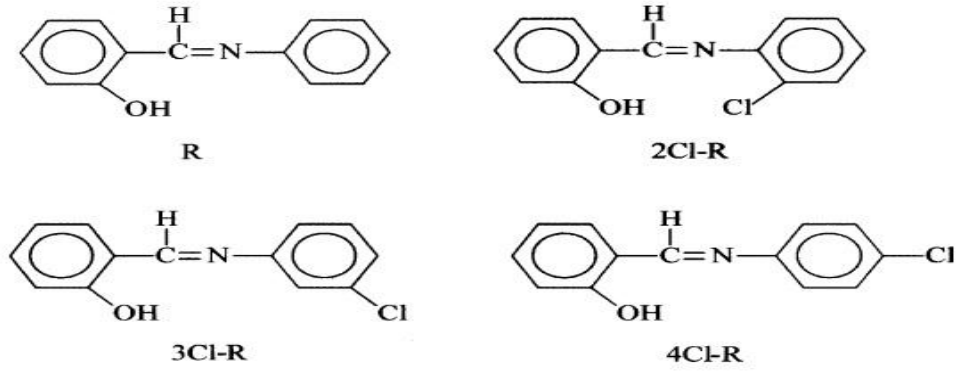
Çizelge 2.1 Salhp, Salmp, Salmop ve Salnp.HCl shiff bazlarının isimleri

Kısaltma	İsim
Salhp	N-(2-hidroksi fenil) salisildiimin
Salmp	N-(2-metil fenil) salisildiimin
Salmop	N-(2-metoksi fenil) salisildiimin
Salnp.HCl	N-(2-nitro fenil) salisildiimin.HCl

Çalışma sonucunda Salnp.HCl molekülü hariç diğer Shiff bazlarının HCl ortamında inhibitif etkisi olduğu gözlenmiştir. İnhibisyon etkileri şu sıradadır; Salmp>Salhp>Salmop

Emregül ve Atakol 2003 yılında yaptıkları araştırmada klor içeren bazı Shiff bazlarının HCl ortamında çelik için inhibisyon etkilerini çalışmışlardır. Çalışılan moleküller aşağıda Şekil 2.7’de görülmektedir. Araştırmada Elektro Kimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), kütle azalması ve polarizasyon teknikleri kullanılmıştır.

Araştırma sonucunda 2Cl-R(N-(2-kloro fenil)salisilalimin) molekülünün en yüksek inhibisyon değerine sahip olduğunu göstermişlerdir. Çalışmada inhibitörlerin konsantrasyonu arttıkça inhibisyon verimlerinin artacağı söylenmiştir.



Şekil 2.7 Cl içeren Schiff bazlarının kimyasal yapıları ve kısaltmaları

Emregül ve çalışma grubu tarafından yapılan 2008 yılındaki araştırmada oksijen, nitrojen ve sülfür içeren Schiff bazlarının inhibisyon etkinlikleri arasındaki farkları göstermişlerdir. Çalışmada kullanılan bileşikler çizelge 2.2’de gösterilmektedir. Çalışmada EIS, polarizasyon ve kütle kaybı teknikleri kullanılmıştır.

Çizelge 2.2 BAMP, NAMP, PMP ve TMP Schiff bazlarının isimleri

Kısaltma	İsim
BAMP	2-(2-hidroksi benzilidenamino)-2-metil propan-1,3-diol
NAMP	2-(2- hidroksi naftalin-1-yl) metilenamino)-2-metil propan-1,3-diol
PMP	2-(piridin-2-yilimino) metil) fenol
TMP	2-(tiyofen-2-ylmetilen) piridin-2-amin

Sonuçta TMP molekülünün (%IE=97) en iyi inhibisyon etkisine sahip olduğu görülmüştür. Molekül büyüklüğü inhibisyon için önemli olmasına rağmen yapıya hetero atom eklenmesinin inhibitör etkisini arttırdığı gösterilmiştir.

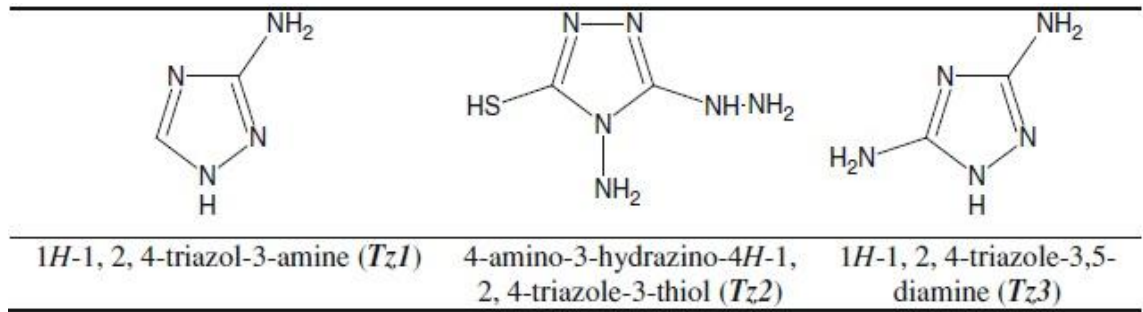
2013 yılında Sudheer ve çalışma grubu 4-amino-4H-1,2,4-triazol-3-tiyol (ATT), 4-amino-5-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiyol (AMTT) ve 4-amino-5-etil-4H-1,2,4-triazol-3-tiyol (AETT) moleküllerinin bakıra karşı korozotif etkilerini çalışmışlardır. Çalışmada Potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal empedans (EIS) ve kimyasal kuantum hesaplama teknikleri kullanılmıştır. Çizelge 2.3’de teorik hesaplamalar sonucu bulunan bazı değerler gösterilmektedir.

Çizelge 2.3 ATT, AMTT ve AETT inhibitörlerinin teorik olarak hesaplanan molekül orbital parametreleri

İnhibitör	E _{HOMO} (hartree)	E _{LUMO} (hartree)	ΔE(hartree)
ATT	-0,2342	-0,0282	0,2060
AMTT	-0,2290	-0,0231	0,2059
AETT	-0,2288	-0,0230	0,2058

Sonuçta inhibisyon etkisi en iyi molekülün AETT (%96,06) olduğunu göstermişler ve bunu teorik hesaplamalar ile doğrulamışlardır.

Zarrouk ve ekibi 2012 yılında yaptıkları çalışmada bazı triazol moleküllerinin asidik ortamda bakıra karşı inhibitör özelliklerini teorik hesaplamalarla incelemişlerdir. Çalışmada kullanılan bileşikler Şekil 2.8’de gösterilmektedir. Teorik hesaplama yöntemi olarak DFT kullanılmış ve E_{HOMO}, E_{LUMO}, ΔE, hardness (η), softness (ó), iyonlaşma potansiyeli (I), elektron ilgisi (A), elektronegativite (χ) ve transfer edilen elektron kesri (ΔN) parametreleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 2.8 Tz1, Tz2 ve Tz3 inhibitörlerinin kimyasal yapıları ve isimleri

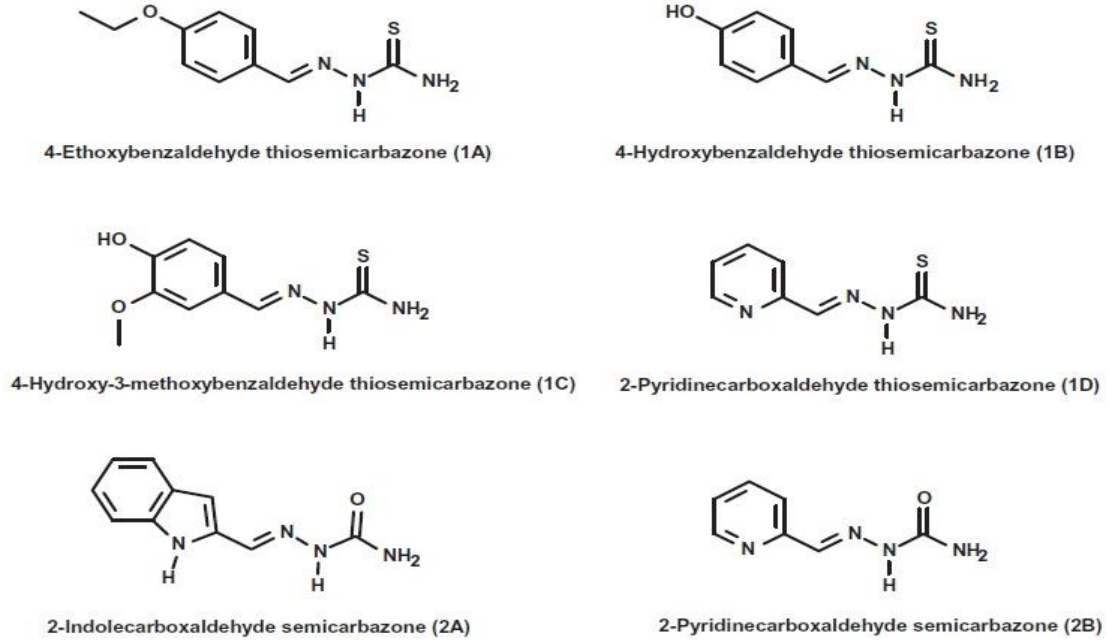
Sonuç olarak Tz2 inhibitörünün daha etkili inhibitör olduğunu teorik hesaplamalar ile desteklemişlerdir. Teorik parametreler çizelge 2.4’de görülmektedir.

Goulart ve ekibinin 2013 yılında yayınladıkları çalışmalarında bazı semikarbazon ve tiosemikarbazon moleküllerinin deneysel ve teorik olarak inhibisyon etkilerini

araştırmışlardır. Çalışılan moleküller Şekil 2.9'de görülmektedir. Çalışma sonucunda potansiyostatik eğrilerden inhibitörlerin karma tip inhibitör olduklarını göstermişlerdir.

Çizelge 2.4 Tz1, Tz2 ve Tz3 inhibitörlerinin quantum kimyasal parametreleri

Data	Tz1	Tz2	Tz3
E _{HOMO} (eV)	-6,100144	-6,299792	-5,528944
E _{LUMO} (eV)	-0,3468	-1,050464	-0,685984
ΔE (eV)	5,7528	5,249328	4,84296
E _w %	82,2	91,7	86,5
μ (debye)	1,3817	5,2811	2,9140
I = -E _{HOMO} (eV)	6,100144	6,299792	5,528944
A = -E _{LUMO} (eV)	0,3468	1,050464	0,685984
χ	3,22347	3,67513	3,10746
η	2,87667	2,62466	2,42148
σ	0,347623921	0,3810011491	0,41297058015
ΔN	0,2184	0,15333	0,2834
TE (eV)	-8092,4984	-21930,00890	-9597,968381



Şekil 2.9 (1A), (1B), (1C), (1D), (2A) ve (2B) inhibitörlerinin kimyasal yapıları ve İsimleri

Çalışma sonusunda tiosemikarbazonların semikarbazonlara göre daha iyi inhibisyon etkisine sahip oldukları görülmüştür.

Adnani ve çalışma grubunun 2013 yılında yaptıkları çalışmada bir inhibitör molekülünün korozitif etkisini teorik çalışmalarla incelemişlerdir. Çalışılan inhibitör molekülleri 7-R-3-metil kuinoksalin-2(1H)-tion (R=H; CH₃; Cl)'dir. Kısaltmaları ise sırasıyla Q=S, Me-Q=S ve Cl-Q=S'dir. Çalışmada moleküllerin E_{HOMO} , E_{LUMO} , total enerji (E_T), Dipol Moment (μ), hardness (η), softness (σ), elektronegativite (χ), elektron ilgisi (A), iyonlaşma potansiyeli (I), transfer edilen elektron kesri (ΔN) parametrelerine ek olarak toplam negatif yük (TNC) parametreside incelenmiştir. Sonuçlar çizelge 2.5'de görülmektedir.

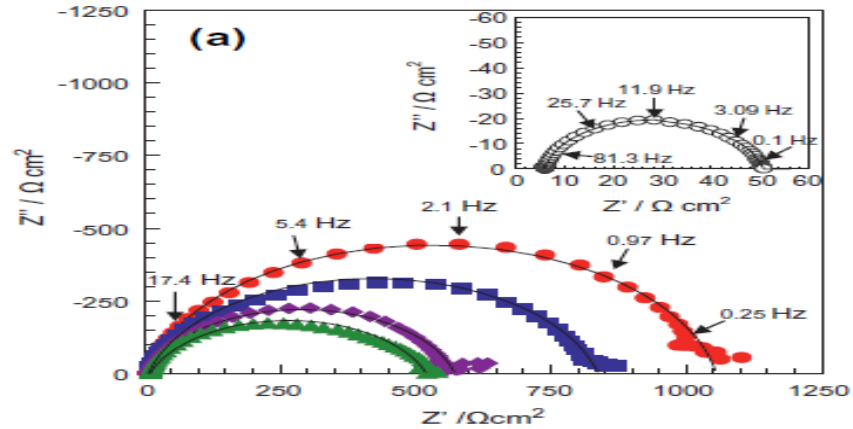
Sonuç olarak Me-Q=S inhibitörünün daha iyi inhibisyon etkisine sahip olduğu görülmüştür.

Çizelge 2.5 Me-Q=S, Q=S ve Cl-Q=S inhibitörlerinin bazı teorik değerleri

Inhibitor	Phase	E_r (a.u.)	$E_{HOMO}(eV)$	$E_{HOMO-2}(eV)$	$E_{LUMO}(eV)$	ΔE (eV)	ΔE (eV)	μ (D)	η %
Me-Q=S	G	-894.82334	-5,769	-5,826	-2,204	3,565	3,622	4,970	93
	A	-894.84292	-5,959	-6,111	-2,286	3,674	3,825	8,264	
Q=S	G	-855.50224	-5,823	-5,908	-2,258	3,565	3,650	4,361	83
	A	-855.52242	-5,986	-6,125	-2,313	3,674	3,812	7,665	
Cl-Q=S	G	-1315.0948	-6,014	-6,102	-2,476	3,537	3,626	2,626	75
	A	-1315.1147	-6,095	-6,189	-2,422	3,674	3,767	5,124	
Inhibitor	Phase	I (eV)	A (eV)	χ (eV)	η (eV)	σ (eV)	ΔN	TNC	η %
Me-Q=S	G	5,769	2,204	3,986	1,782	0,561	0,845	2,469	93
	A	5,959	2,286	4,122	1,836	0,544	0,783	2,697	
Q=S	G	5,823	2,258	4,040	1,782	0,561	0,830	2,089	83
	A	5,986	2,313	4,149	1,836	0,544	0,776	2,361	
Cl-Q=S	G	6,014	2,476	4,245	1,769	0,565	0,779	2,065	75
	A	6,095	2,422	4,258	1,836	0,544	0,746	2,314	

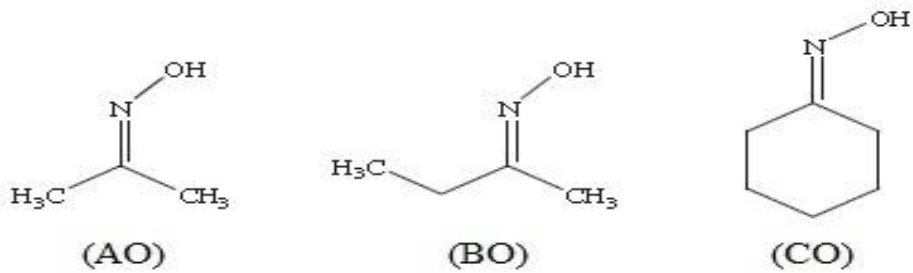
Yıldız vd. 2014 yılında yayınladıkları çalışmada 2-piridin karbonitril molekülünün inhibisyon etkisi araştırılmış deneysel olarak incelenmiştir. Çalışma HCl ortamında yapılmıştır. Çalışmada PZC yöntemi ile adsorpsiyon mekanizması aydınlatılmış ve bazı

temodinamik parametreler (K_{ads} , ΔG_{ads}^0) hesaplanmıştır. Sonuç olarak bu inhibitör molekülünün inhibisyon etkisi açısından etkili olduğu görülmüştür. Şekil 2.10'deki EIS eğrilerinde görüldüğü gibi konsantrasyon arttıkça inhibisyon verimi artmaktadır.



Şekil 2.10 2-piridin karbonitril inhibitörünün EIS eğrileri

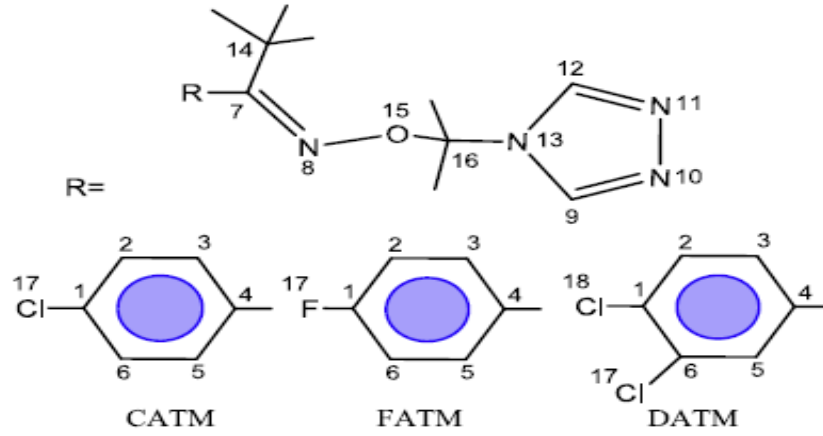
Li ve ekibi 2014 yılı içerisinde oksim bileşiklerinin HCl ortamında Alerminyum'a karşı inhibisyon etkisini çalışmışlar ve bu çalışmayı elektrokimyasal empedans (EIS), moleküler dinamik simülasyon, kütle kaybı, potansiyodinamik polarizasyon ve kimyasal kuantum hesaplama teknikleri ile yapmışlardır. Çalışmada kullanılan moleküller Şekil 2.11'de görülmektedir.



Şekil 2.11 (AO), (BO) ve (CO) oksim türevlerinin bileşiklerin kimyasal yapıları

Çalışma sonunda moleküllerin gösterdiği inhibisyon etkileri şu şekilde sıralanmıştır; CO>BO>AO. Ayrıca çalışmada olası inhibisyon mekanizmaları da önerilmiştir.

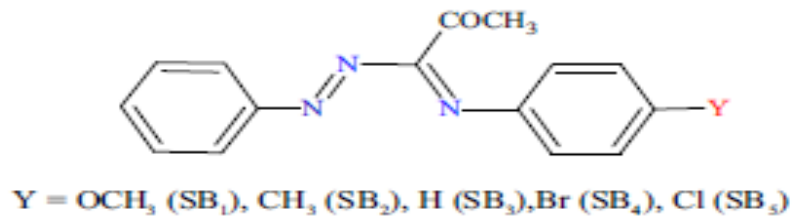
Guo ve arkadaşlarının 2014 yılında yayınlanan çalışmalarında üç triazol türevinin asidik ortamda korozyon inhibitörü olarak etkisini teorik olarak incelemişlerdir. Kullanılan inhibitör molekülleri ve şekil 2.12’de gösterilmektedir.



Şekil 2.12 CATM, FATM ve DATM inhibitörlerinin kimyasal yapıları

Teorik hesaplamalarda yöntem olarak DFT kullanılmış ve E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE , hardness, softness, ΔN , Mulliken Yükleri gibi parametreler karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak DATM inhibitörünün daha iyi inhibisyon etsine sahip olduğunu teorik sonuçlar ile göstermişler ve deneysel verileri doğrulamışlardır.

Hamani ve ekibi 2014 yılında yaptıkları çalışmada bazı azometin bileşiklerinin yumuşak çelik için asidik ortamda korozyon inhibitörü olarak gösterdiği özellikleri elektrokimyasal ve teorik olarak incelemişlerdir. Çalışmada EIS ve polarizasyon yöntemleri üzerinde durulmuş ve bunlar teorik hesaplama sonucu elde edilen verilerle karşılaştırılmıştır. Çalışılan moleküller şekil 2.13’de simgelenmiştir.



Şekil 2.13 Azometin türevlerinin kimyasal yapıları ve kısaltmaları

Sonuç olarak SB₁ inhibitörünün diğerlerine göre daha yüksek inhibisyon etkisine (%95,99) sahip olduğu görülmüştür. Aşağıdaki çizelge 2.6'da bu sonuçları doğrulayan teorik hesaplama parametreleri gösterilmektedir.

Çizelge 2.6 SB₁, SB₂, SB₃, SB₄ ve SB₅ inhibitörlerinin kuantum parametreleri

Quantum Parameters	SB ₁	SB ₂	SB ₃	SB ₄	SB ₅
E _{HOMO} (eV)	-5,73	-5,93	-6,00	-6,12	-6,14
E _{LUMO} (eV)	-2,48	-2,61	-2,61	-2,55	-2,77
ΔE (eV)	3,25	3,32	3,39	3,57	3,37
Dipole Moment μ (D)	4,06	3,36	2,81	1,55	1,49

Yüce ve arkadaşlarının 2014 yılında yaptıkları çalışmada 2-amino-4metil-tiazol (2A4MT) molekülünün inhibisyon etkisi elektrokimyasal yöntemlerle (EIS, polarizasyon) ve teorik olarak incelenmiştir. çizelge 2.7'de elektrokimyasal parametreler (K_{ads}, ΔG⁰_{ads}) gösterilmektedir.

Çizelge 2.7 2A4MT inhibitörünün EIS ve LPR testleri sonucu elde edilen veriler

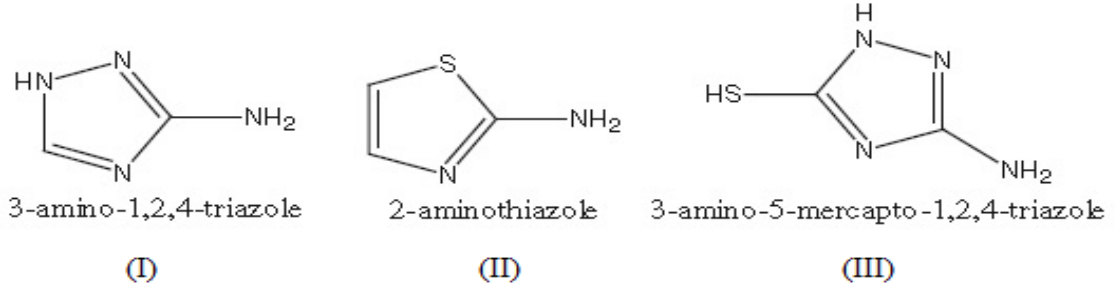
C _{inh} /mM	EIS				LPR	
	R _p /Ω cm ²	CPE/μF cm ⁻²	n	η%	R _p /Ω cm ²	η%
Blank	29	894	0.86		28	
0.5	396	210	0.89	92	356	92
1.0	550	124	0.90	95	530	95
5.0	890	75	0.90	97	934	97
10.0	1030	68	0.91	97	1172	98

Çizelge 2.8 2A4MT ve H-p-2A4MT inhibitörlerinin kuantum parametreleri

Molecule	E _{HOMO} / eV		E _{LUMO} / eV		ΔE / eV		μ / Debye
	α	β	α	β	α	β	
2A4MT	-6,110	-5,963	-0,701	-3,559	5,409	2,404	2,389
N-P-2A4MT	-11,547	-11,351	-6,053	-8,006	5,484	3,345	7,798

Sonuç olarak kullanılan 2A4MT inhibitörünün inhibisyon etkisi (%98) gösterdiği görülmüştür ve bunlar quantum hesaplamaları ile doğrulanmışlardır (Çizelge 2.8). Ayrıca inhibitör için bazı termodinamik parametrelerde incelenmiştir.

Ergun ve Emregül 2014 yılında yaptıkları çalışmada azol bileşiklerinin HCl ortamındaki inhibisyon etkinliklerini incelemişlerdir. Çalışmada Tafel ekstrapolasyonu, elektro kimyasal empedans spektroskopisi ve kimyasal kuantum teknikleri kullanılmıştır. Teorik hesaplamalar Density Function Theory (DFT) ve Semi-Empirical hesaplama yöntemleri ile yapılmıştır. Çalışılan moleküller Şekil 2.14’de gösterilmektedir.



Şekil 2.14 (I), (II) ve (III) numaralı triazol inhibitörlerinin kimyasal yapıları

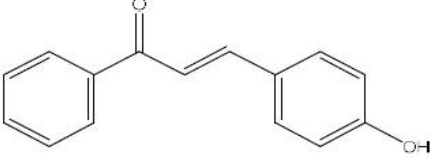
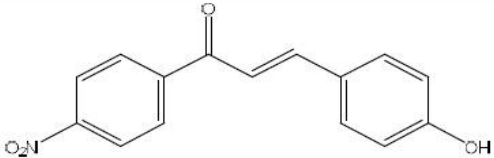
Çalışmada her üç molekül içinde konsantrasyon arttırıldıkça inhibisyon veriminin arttığı gösterilmiştir. Sonuçta molekül (III)’ün en yüksek inhibisyon verimi gösterdiği bulunmuş ve bu sonuç teorik hesaplamalar ile gösterilmiştir. Çizelge 2.9’da inhibisyon etkileri (%IE) ve teorik hesaplamalar sonucu elde edilen bazı veriler gösterilmektedir. Yapıya hetero atom eklendikçe inhibisyon verimi artmıştır.

Çizelge 2.9’da görüldüğü gibi artan E_{HOMO} enerjileri karşılık inhibisyon etkisinin arttığı görülmektedir. HOMO orbitalleri elektron donorü gibi davrandığından enerjileri arttıkça inhibisyon etkisini arttırmışlardır. Ayrıca çalışmada DFT ve Semi-empirical teknikleri de karşılaştırılmış ve iki yöntemde paralel sonuç vermiştir.

Çizelge 2.9 (I), (II) ve (III) inhibitörlerinin PM3 ve 6-311G yöntemleri ile hesaplanan teorik parametreleri ve yüzde polarizasyon dirençleri

Metodlar	Parametreler	(I)	(II)	(III)
	% η	73	88	91
PM3	E _{HOMO} (eV)	-9,3589	-9,0639	-8,6269
	E _{LUMO} (eV)	-0,4228	-0,4762	-0,5218
	ΔE (eV)	8,9361	8,5877	8,1051
6-311G	E _{HOMO} (eV)	-6,8660	-6,2175	-5,2183
	E _{LUMO} (eV)	-0,4051	-0,4315	-0,5127
	ΔE (eV)	6,4609	5,786	4,7056

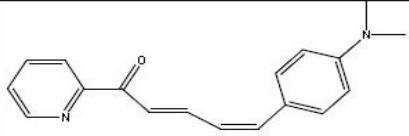
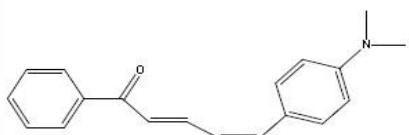
Fouda vd. 2014 yılında yaptıkları çalışmada bazı kalkon türevlerinin inhibisyon etkilerini incelemişlerdir. Şekil 2.15’de çalışılan moleküller gösterilmektedir. Çalışma 0,5M HCl ortamında kalkon türevlerini bir inhibitör olarak kullanarak Alüminyumun korozyonu çalışılmıştır. Çalışmada potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, elektrokimyasal frekans modülasyonu ve kütle kaybı teknikleri kullanılmıştır. Farklı sonuçlardan elde edilen verilerin birbiriyle karşılaştırılabilir olduğu ve aralarında küçük farklar olduğu görülmüştür. Kütle kaybı yönteminde 1 ve 2 moleküllerinin 21×10^{-6} M konsantrasyonda sırasıyla inhibisyon etkileri şu şekildedir; %85,9, %95,7 Konsantrasyon arttıkça inhibisyon veriminin arttığı ve ayrıca sıcaklık arttıkça inhibisyon veriminin düştüğü gösterilmiştir.

	Names	Structures	Molecular weights & Chemical formulas
1	3-(4-hydroxyphenyl)-1-phenylprop-2-en-1-one		224.25 C ₁₅ H ₁₂ O ₂
2	3-(4-hydroxyphenyl)-1-(4-nitrophenyl)prop-2-en-1-one		269.25 C ₁₅ H ₁₁ NO ₄

Şekil 2.15 1 ve 2 inhibitörlerinin kimyasal yapıları, isimleri ve kısaltmaları

Fouda vd. yine 2014 yılında yaptıkları çalışmada bazı kalkon türevlerinin 304 SS’e karşı korozyonunu performans ve teorik olarak çalışmışlardır. Çalışılan bileşikler Şekil

2.16’de gösterilmektedir. Çalışma 1M HCl ortamında gerçekleştirilmiş, kütle kaybı ve elektrokimyasal ölçüm teknikleri kullanılmıştır. Çalışmada inhibisyon etkisinin konsantrasyon arttıkça arttığı, sıcaklık ve hidroklorik asit arttıkça azaldığı gösterilmiştir. Çalışmada teorik hesaplama yöntemi olarak Semi-empirical/PM3 tekniği kullanılmıştır. Çizelge 2.10’da gösterildiği gibi; Teorik sonuçlarda metal yüzeyi ile bileşik (1)’in arasındaki bağlanma enerjisinin çalışılan iki bileşik arasında en yüksek değere sahip olduğunu göstermiştir. Artan E_{HOMO} ve azalan E_{LUMO} ile metal yüzeyine bağlanma enerjisi artar.

Comp	Structures	Names	Mol. Weights / Mol. Formulas
1		(2 E,4 Z)-5-(4-dimethyl amino) Phenyl)-1-(pyridin-2-yl) penta-2,4-dien-1-one	$C_{18}H_{18}N_2O$ 278.35
2		(2 E,4 Z)-5-(4-dimethyl amino) Phenyl)-1-phenyl penta-2,4-dien-1-one	$C_{19}H_{19}NO$ 277.36

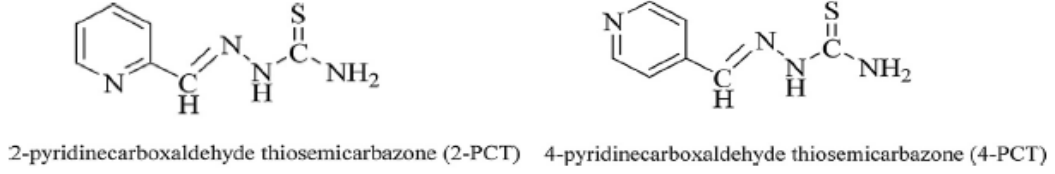
Şekil 2.16 Compound (1) ve (2)’nin kimyasal yapıları, isimleri ve molekül ağırlıkları

Çizelge 2.10 Compound (1) ve (2)’nin quantum parametreleri

	Compound (1)	Compound (2)
$-E_{HOMO}$ (eV)	8.656	8.717
$-E_{LUMO}$ (eV)	1.294	1.145
ΔE (eV)	7.362	7.572
Dipole moment, μ , (Debye)	6.751	3.725
Molecular Area ($\text{\AA}^2$)	330.429	329.331

Xu vd. 2014 yılında iki Piridinkarboksialdehit tiosemikarbozon bileşiklerini korozyon inhibitörü olarak HCl ortamında deneysel ve teorik olarak değerlendirmişlerdir. Çalışmada SEM, Teorik Hesaplama Metodları ve Elektrokimyasal Teknikler (PZC, EIS..) kullanılmıştır. Şekil 2.17’da çalışılan moleküller ve kısaltmaları görülmektedir. Deneysel sonuçlar 2-PCT molekülünün 4-PCT molekülüne göre daha yüksek inhibisyon etkisine sahip olduğu görülmüştür. E_a , K_{ads} , ΔG_{ads} gibi termodinamik parametreler

hesaplanıp tartışılmış ve inhibisyon mekanizması PZC ve teorik hesaplama metodları ile belirlenmiştir. Çizelge 2.11’de inhibitörlerin elektro kimyasal sonuçları görülmektedir.



Şekil 2.17 2-PCT ve 4-PCT inhibitörlerinin kimyasal yapıları

Çizelge 2.11 2-PCT ve 4-PCT moleküllerin elektro kimyasal parametreleri

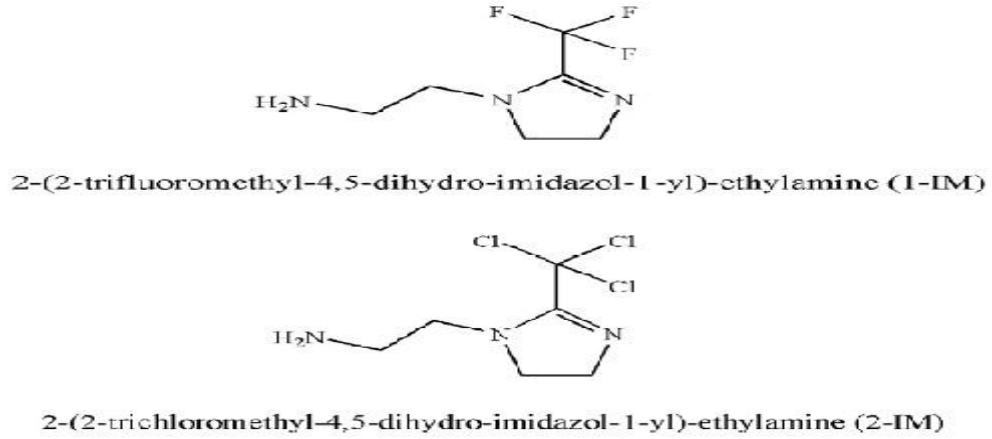
Inhibitor	Conc. (mM)	R_s (Ω cm ²)	R_{ct} (Ω cm ²)	Q (μ F cm ⁻²)	η (%)
2-PCT	Blank	0.46	9.3	553	–
	0.15	0.46	46.9	122	80.2
	0.25	0.36	52.8	78	82.4
	0.5	0.59	75.4	72	87.7
	1.0	0.43	79.6	64	88.3
	1.5	0.49	90.1	63	89.7
4-PCT	0.15	0.47	31.6	342	70.6
	0.25	0.46	51.8	258	82.0
	0.5	0.48	59.0	132	84.2
	1.0	0.52	60.0	95	84.5
	1.5	0.33	64.2	78	85.5

Yıldız’ın 2015 yılında yayınlanan çalışmasında 4,6-diamino-2-pirimidin etiol (4D2P) molekülünün 0,1M HCl ortamında korozyon inhibitörü olarak özellikleri elektrokimyasal (linerr polarizasyon direnci, EIS, PZC) ve teorik olarak incelemişler ve molekülün etkin inhibitör yeteneği olduğunu göstermişlerdir. Çalışmada inhibitör molekülünün konsantrasyonu arttıkça polarizasyon direnci buna paralel olarakta inhibisyon etkisinin arttığı görülmüştür. İnhibitörün adsorpsiyon izotermi ise Langmuir adsorpsiyon izotermine uymaktadır. Çizelge 2.12’de bazı quntum hesaplama parametreleri gösterilmektedir.

Çizelge 2.12 4D2P inhibitörünün teorik hesaplama ile elde edilen bazı verileri

Inhibitor	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	β (eV)	γ (eV)	ξ (eV ⁻¹)	ΔN
4D2P	-6,139	-0,539	5,60	3,339	2,800	3,357	0,654

Zhang vd. 2015 yılında yayınlanan çalışmalarında bazı halojen süstitüe imidazol türevlerinin 0,5M HCl ortamında korozyon inhibitör etkilerini çalışmışlardır. Çalışılan inhibitörlerin kimyasal yapıları Şekil 2.18’de görölmektedir. Çalışmada elektrokimyasal yöntemler (EIS, kütle kaybı, potansiyodinamik polarizasyon) ve teorik hesaplamalar kullanılmıştır.



Şekil 2.18 1-M ve 2-M inhibitörlerinin kimyasal yapıları

Çizelge 2.13’de inhibitör molekülleri için bazı elektrokimyasal parametreler gösterilmektedir. Buradan 2-M molekülünün diğer inhibitör molekülüne göre daha iyi biri inhibitör olduğu açıkca görölmektedir. Çalışmada bazı termodinamik parametreler de hesaplanmış ve bunlar çizelge 2.14’de gösterilmektedir. 2-M inhibitörünün daha iyi bir inhibitör olduğu teorik hesaplamalardan elde edilen verilerde de görölmektedir. Bu veriler çizelge 2.15’de görölmektedir.

Çizelge 2.13 1-M ve 2-M inhibitörlerinin Tafel sonuçları

Inhibitor	Conc. (mM)	E_{corr} (mV vs. SCE)	I_{corr} (mA cm ⁻²)	η (%)
1-IM	Blank	-493.6 ± 1.4	0.912 ± 0.022	-
	0.1	-497.9 ± 2.1	0.463 ± 0.013	49
	0.5	-504.1 ± 0.9	0.385 ± 0.011	53
	1	-513.2 ± 1.7	0.237 ± 0.009	58
	1.5	-516.4 ± 1.6	0.195 ± 0.005	79
	2	-518.5 ± 2.3	0.175 ± 0.011	81
2-IM	0.1	-490.2 ± 1.1	0.187 ± 0.004	79
	0.5	-488.4 ± 1.4	0.142 ± 0.003	84
	1	-494.7 ± 2.2	0.102 ± 0.005	89
	1.5	-489.1 ± 1.8	0.093 ± 0.002	90
	2	-507.2 ± 1.3	0.089 ± 0.002	90

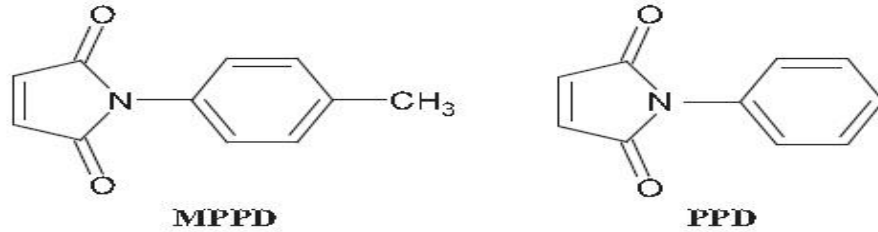
Çizelge 2.14 1-M ve 2-M inhibitörlerinin termodinamik parametreleri

System	K_{ads} (L mol ⁻¹)	ΔG_{ads}^0 (kJ mol ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)
HCl	–	–	59.85
HCl + 1-IM	1.69×10^4	–34.65	85.20
HCl + 2-IM	1.36×10^5	–39.67	62.13

Çizelge 2.15 1-M ve 2-M inhibitörlerinin quantum kimyasal parametreleri

Compound	$E_{interaction}$ (kJ mol ⁻¹)	$E_{binding}$ (kJ mol ⁻¹)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	μ (Debye)	ΔN
1-IM	-214.6	214.6	-5.12	-1.18	3.94	7.543	0.977
2-IM	-217.3	217.3	-4.93	-3.29	1.64	7.972	1.762

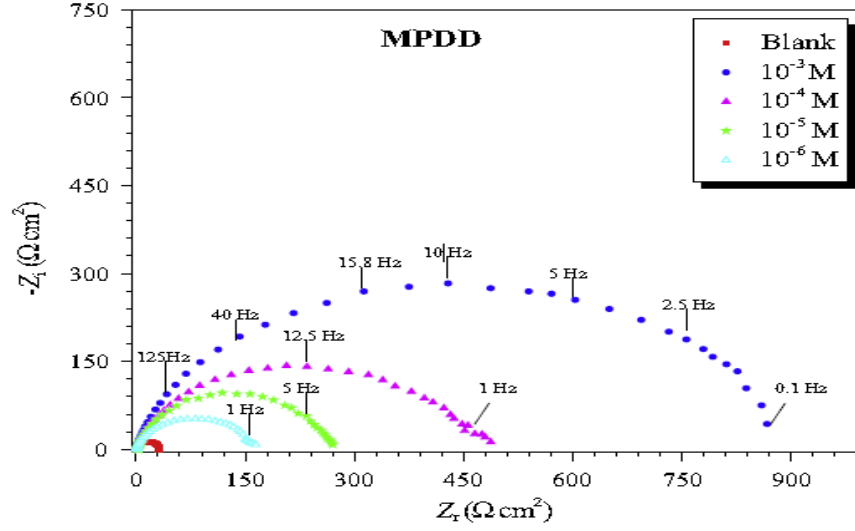
Zarrouk vd. 2015 yılında ki çalışmalarında yeni 1H-pirol-2,5-dion türevlerinin inhibisyon etkilerini incelemişlerdir. 1H-pirol-2,5-dion türevlerinin kimyasal yapıları şekil 2.19’de verilmiştir. Çalışmada inhibisyon etkisi elektrokimyasal (kütle kaybı, EIS, potansiyodinamik polarizasyon) ve teorik hesaplama (DFT) yöntemleri ile araştırılarak elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.



Şekil 2.19 MPDD ve PPD inhibitörlerinin kimyasal yapıları

Sonuç olarak çalışılan inhibitörlerin karma inhibitörler oldukları ve adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmüştür. İnhibitörlerin adsorpsiyon mekanizmalarının kemisorpsiyon ile olduğu kütle kaybı ve elektrokimyasal yöntemlerle gösterilmiştir. Moleküllerin inbisyon etkileri (%IE) MPPD > PPD şeklindedir. Ayrıca çalışılan inhibitörlerin ortamdaki konsantrasyonları arttıkça inhibisyon etkilerinin arttığı Şekil 2.20’de gösterilen EIS eğrilerinden görülmektedir. Şekil 2.20’de örnek olarak MPDD inhibitörünün EIS eğrisi gösterilmiştir.

Deneysel sonuçlar ise bazı teorik hesaplama parametreleri ile doğrulanmıştır. Bu parametreler Çizelge 2.16’de görülmektedir.



Şekil 2.20 MPDD molekülünün farklı konsantrasyonlarda ki EIS eğrileri

Çizelge 2.16 PDDH₂²⁺ ve MPDDH₂²⁺ bileşiklerinin teorik moleküler orbital enerjileri ve dipol momentleri

Molecule	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE gap (eV)	μ (Debye)
PDDH ₂ ²⁺	-4.807	-0.647	4.160	0.37
MPDDH ₂ ²⁺	-4.794	-0.573	4.221	0.13

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Cihaz

Çalışmada ki ölçümler bilgisayar kontrollü Gamry E750 cihazı ile yapılmış sonuçlar Echem Analyst ile değerlendirilmiştir.

Kullanılan elektroda ön işlemler uygulandıktan sonra elektrot reaksiyonun gerçekleştiği 1M HCl ortamında 10 dakika bekletildi.

Empedans eğrilerinde Nyquist eğrileri baz alındı ve bunu için 10000 Hz – 20mHz aralığında doğrusallık sağlamak için ± 5 mV dalga genliğinde çalışıldı. LSV ölçümleri 0.1 mV/s tarama hızında denge potansiyelinden anodik ve katodik yönde ± 10 mV olarak tarandı.

3.2 Hücre

Çalışma hücresi olarak üç elektrot sistemli 50 mL hacimli Pyrex hücre kullanıldı. Sistem çalışma elektrodu(Düşük Karbonlu Çelik), referans elektrot (Standart Kalomel Elektrot) ve karşıt elektrottan (Platin Tel) oluşmaktadır.

3.3 Elektrot

Kullanılan çalışma elektrodu yaklaşık 8 mm çapında düşük karbonlu çeliğin epoksiye gömülmesi ile hazırlandı. Kullanılan çalışma elektrodunun alanı $0,502 \text{ cm}^2$ dir. Düşük karbonlu çelik C<0.022, P=0.1, S<0.1., Mn:0.35, Fe= 99,43 bileşimindedir.

3.4 Çalışma Elektroduna Uygulanan Ön işlemler

Çalışma elektrodu her ölçümden önce etanol çözeltisine daldırıldı, daha sonra bidestile su ile yıkandı. Daha sonra sırası ile 600 ve 1200 ‘ lük zımpara kağıdı ile elektrot yüzeyi temizlendi.

Tekrar bidestile su ve etanol çözeltisi ile yıkandıktan sonra ölçüm almak üzere çalışma hücrelerine daldırıldı.

3.5 Çalışma Sırasında Kullanılan Çözeltiler

3.5.1 Hidroklorik asit çözeltisinin hazırlanması

Çalışmada ölçümlerin hepsi 1M HCl ortamında yapıldı. Fakat stok olarak 2M HCl çözeltisi kullanıldı ve bu çalışılan maddelerin etanoldeki çözeltileri ile 1:1 oranında toplam 50mL olacak şekilde karıştırıldı. Bu işlem sonucunda 1M HCl ortamı oluşturuldu.

2M Hidroklorik asit hazırlanırken, gerekli hesaplamalar yapılarak % 37'lik HCl ' den 83 mL HCl alınması gerektiği belirlendi. Bu miktar ölçülerek 500 mL' ye tamamlandı ve stok asit çözelti hazırlandı.

3.5.2 Kullanılan kalkon ve aza bileşiklerinin çözeltilerinin hazırlanması

Çalışılan bileşiklerin etanol içinde $8 \cdot 10^{-4}$ M stok çözeltileri hazırlandı. Stoktan çalışılan derişimler için gerekli miktarlar Çizelge 3.1'de görölmektedir. Stoktan alınan miktarlar etanolle 25 mL ye tamamlandı ve üzerine 25mL HCl çözeltisi eklenerek hazırlandı.

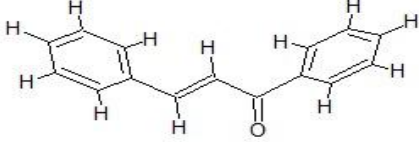
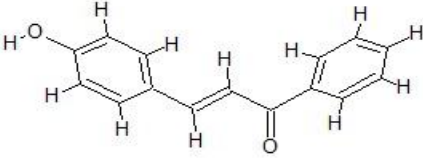
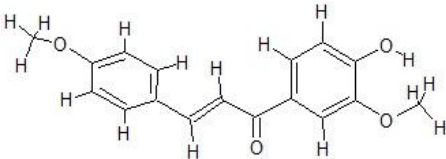
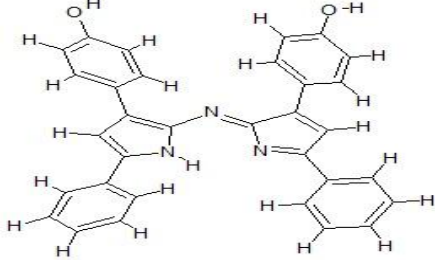
Çizelge 3.1 Aza dipirometen ve kalkon bileşiklerinin çözelti derişimleri ve alınan miktarlar.

Çizelge 3.1 Kullanılan çözeltilerin inhibitör içerikleri

C(ppm)	C(M)	İnhibitör Miktarı
1	$1 \cdot 10^{-6}$	0,0625 mL
5	$5 \cdot 10^{-6}$	0,3125 mL
10	$10 \cdot 10^{-6}$	0,625 mL
50	$50 \cdot 10^{-6}$	3,125 mL
100	$10 \cdot 10^{-5}$	6,25 mL
200	$20 \cdot 10^{-5}$	12,5 mL
400	$40 \cdot 10^{-5}$	25,0 mL

3.6 Çalışılan Bileşiklerin Şekilleri ve Kısaltmaları

Çizelge 3.2 Aza dipirometen ve Kalkon bileşikleri, kısaltmaları ve IUPAC adlandırmaları

Molekül Şekli	Kısaltma ve IUPAC İsmi
	(I) 1,3 difenil prop-2-en-1-on
	(II) 3-(4-hidroksi fenil)-1-fenil prop-2-en-1-on
	(III) 3-(4-metoksi fenil)-1-(4-hidroksi-3-metoksi fenil) prop-2-en-1-on
	(IV) [3-(4-hidroksifenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(4-hidroksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden] amin

3.7 Teorik Hesaplama Yöntemi

Çalışmamızda quantum kimyasal paramterelerin hesaplanması için Density Functional Theory (DFT) kullanılmıştır. Basis Set olarak ise 6-31G(d) seti kullanılmıştır.

Çalışılan inhibitörlerin çizimleri Avagadro programında gerçekleştirildi. Avagadro programında default olarak bulunan MM optimizasyonu çizim yapıldıktan sonra uygulandı. Daha sonra bu Gaussian 09'da geometrik optimizasyon hesaplaması için kullanıldı. Molekülün geometrisi optimize edildikten sonra moleküler orbital enerji seviyeleri (E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE) hesaplandı. Geometrik optimizasyon sonucu elde edilen veriler (Mulliken Yükleri) kullanılarak her bir inhibitör için Toplam Negatif Yük (TNC) parametreside incelenmiştir.

TNC moleküldeki negatif yüklerin toplamını belirtir ve inhibisyon etkisi (%IE) ile doğru orantılıdır. Moleküler orbital enerji seviyeleri ile yine %IE ve inhibitörün adsorpsiyon mekanizması ile ilgili parametreler karşılaştırılmıştır.

3.8 Yapılan Hesaplamalar

Polarizasyon ölçümlerinden alınan sonuçlar kullanılarak inhibisyon etkinliği aşağıdaki Eşitlik 3.1'deki gibi hesaplanmıştır;

$$\% \eta_{\text{Pol}} = \left(\frac{i - i'}{i} \right) * 100 \quad (3.1)$$

i: İnhibitörsüz ortamdaki korozyon derecesi (korozyon akım yoğunluğu)

i': İnhibitörlü ortamdaki korozyon derecesi (korozyon akım yoğunluğu)

Polarizasyon ölçümlerinden alınan sonuçlar doğrultusunda yüzde polarizasyon direnci Eşitlik 3.2'deki gibi hesaplanmıştır;

$$\% \eta_{\text{Rp}} = \left(\frac{Rp' - Rp}{Rp'} \right) * 100 \quad (3.2)$$

Rp: İnhibitörsüz ortamdaki polarizasyon direnci

Rp': İnhibitörlü ortamdaki polarizasyon direnci

Empedans ölçümlerinden alınan sonuçlar kullanılarak inhibisyon etkinliği Eşitlik 3.3'deki gibi formüllüze edilmiştir:

$$\% \eta_{EIS} = \left(\frac{R_{p,i} - R_{p,o}}{R_{p,i}} \right) * 100 \quad (3.3)$$

$R_{p,o}$: İnhibitörsüz ortamdaki polarizasyon direnci

$R_{p,i}$: İnhibitörlü ortamdaki polarizasyon direnci

Termodinamik bir parametre olan Adsorpsiyon Denge Sabiti (K_{ads}), Adsorpsiyon Standart Serbest Entalpisi (ΔG^0_{ads}) sırasıyla Eşitlik 3.4 ve Eşitlik 3.5'deki gibi hesaplanmıştır.

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (3.4)$$

C: İnhibitör konsantrasyonu

θ : Yüzey kaplanma kesri

$$\log(K_{ads}) = \log\left(\frac{1}{53,55}\right) - \left(\frac{\Delta G^0_{ads}}{RT}\right) \quad (3.5)$$

Yine termodinamik bir parametre olan Aktivasyon enerjisi (E_a) ise Eşitlik 3.6 yani Arrhenius Denklemi ile hesaplanmıştır.

$$\log i = A * e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3.6)$$

i: Akım yoğunluğu

A: Arrhenius sabiti

E_r (Andropov rasyonel korozyon potansiyeli) Eşitlik 3.7 ile formüle edilmiştir.

$$E_r = E_{ocp} - E_{pzc} \quad (3.7)$$

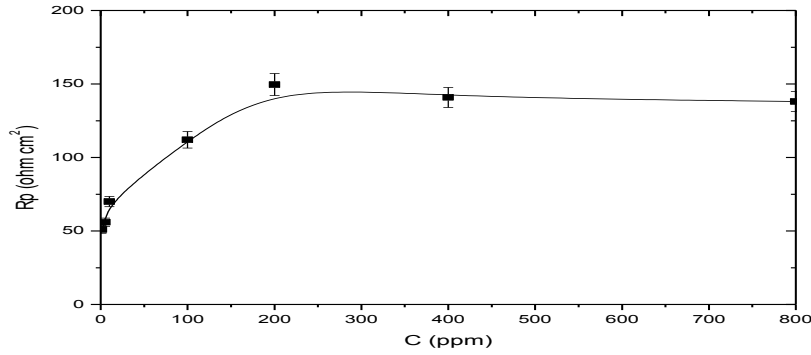
E_{pzc} : Sıfır yük potansiyeli

E_{ocp} : Açık devre potansiyeli

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 Deneysel

İnhibitör olarak incelenen moleküllerin detaylı elektrokimyasal proseslerinden önce maksimumu konsantrasyon ölçümleri yapılmıştır. Şekil 4.1’de (IV) inhibitörünün maksimum konsantrasyon-polarizasyon direnci eğrisi görülmektedir. (IV) inhibitörü için maksimum konsantrasyon değeri 100-200ppm aralığındadır. 200ppm üzerindeki konsantrasyonlarda R_p ’nin nispeten sabit kaldığı görülmektedir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 (IV) inhibitörünün maksimum konsantrasyon grafiği

Çalışmamızda kullanılan moleküllere EIS ve Tafel Ekstrapolasyonu yöntemleri uygulanıldıklarında elde edilen elektrokimyasal parametreler sırasıyla Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’de verilmiştir. Buradan açıkça görüleceği gibi (I) inhibitörü düşük konsantrasyonlarda herhangi bir korozyon inhibisyon etkisi göstermemiş fakat yüksek konsantrasyonlarda yeterli olmayan bir korozyon inhibisyonu göstermiştir. (II) ve (III) inhibitörleri ise nispeten korozyon inhibisyon etkisi gösterebilir bu etki çok yüksek değerlerde değildir. Bahsedilen (I), (II) ve (III) inhibitörleri kalkon türevleridir. Trans kalkon molekülü üzerinde bazı fonksiyonladırılmalar yapılırsa daha yüksek inhibisyon değerlerine ulaşılabilir. Bu fonksiyonladırılmalar molekül içine elektron yoğunluğu yüksek atomlar (N, O, S, Br) eklenerek yapılabilir. (IV) inhibitörü ise gerek geniş molekül yapısı gerekse de yapısında bulunan elektron yoğunluğu yüksek atomlar (N, O) ve çok sayıda π -orbitallerinin varlığı nedeniyle yüksek inhibisyon etkisi göstermiştir (Çizelge 4.1 ve 4.2).

Çizelge 4.1 Çalışılan inhibitörlerin Tafel ekstrapolasyonu ile elde edilen elektrokimyasal parametreleri

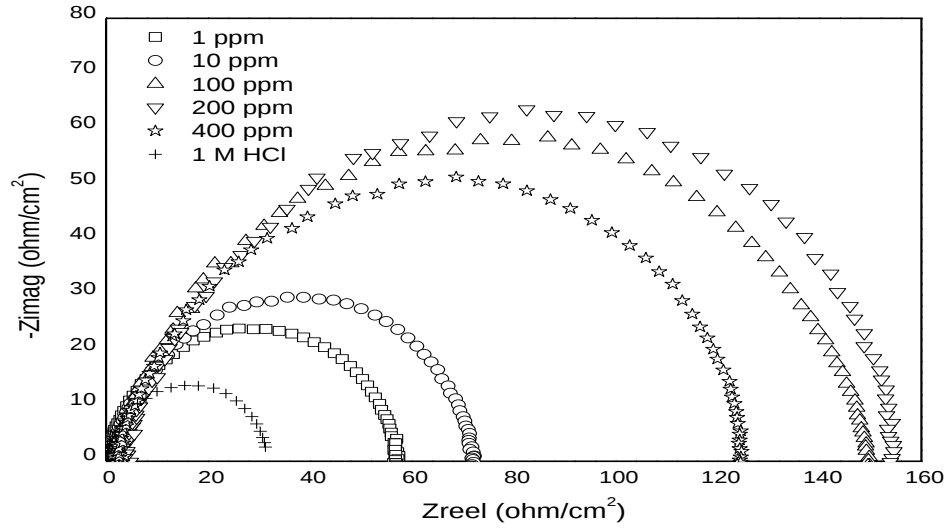
İnhibitör	C (mg/dm ³)	-E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA/cm ²)	β _a (mV/dec)	β _b (mV/dec)	R _p (ohm/cm ²)	%η _{Rp}	%η _{Pol}	θ
HCl	-	520	0,628	73	108	28,1	-	-	-
(I)	1	497	0,9889	166,4	221,4	42,01	33,11	-	-
	5	493	0,8082	136,9	152,0	39,68	29,18	-	-
	10	491	0,8067	118,5	129,3	33,27	15,54	-	-
	50	488	0,6797	113,8	117,1	36,87	23,79	-	-
	100	493	0,6867	110,5	130,4	37,09	24,24	-	-
	200	486	0,4413	98,6	108,5	54,20	48,24	29,73	0,30
	400	480	0,3831	91,7	100,0	50,83	44,72	39,0	0,39
(II)	1	490	0,7642	118,1	132,8	34,16	17,74	-	-
	5	491	0,3691	108,0	131	74,48	62,27	41,23	0,41
	10	497	0,3422	95,5	132,5	70,42	60,1	45,51	0,46
	50	504	0,2795	84,2	131,2	79,70	64,74	55,49	0,56
	100	492	0,2142	84,2	131,2	92,35	69,57	65,89	0,66
	200	494	0,2045	77,8	111,1	96,65	70,93	67,44	0,67
	400	501	0,2330	85,0	129,1	92,75	69,7	62,90	0,63
(III)	1	515	0,3840	91,1	134,8	60,40	53,48	38,85	0,39
	5	499	0,3473	104,8	145,4	76,13	63,09	44,7	0,45
	10	497	0,2633	80,0	120,1	79,16	64,50	58,07	0,58
	50	507	0,2892	90,7	118,8	77,23	63,61	53,95	0,54
	100	502	0,2390	79,5	121,8	89,68	68,67	61,94	0,62
	200	521	0,2777	87,4	133,5	82,59	65,98	55,78	0,56
	400	513	0,2254	76,5	118,8	89,60	68,63	64,11	0,64
(IV)	1	487,3	0,3117	64,6	120,7	54,6	48,5	50,4	0,50
	5	488,2	0,2976	65,5	113,5	55,3	49,2	52,6	0,53
	10	482,4	0,2201	59,5	114,5	68,7	59,1	65,0	0,65
	50	485,5	0,1244	95,6	89,6	141,6	80,2	80,2	0,80
	100	488,2	0,1027	82,1	88,9	152,7	81,5	83,6	0,84
	200	488,6	0,1052	54,1	93,1	158,8	82,3	83,2	0,83
	400	484,9	0,1146	65,6	110	144,7	80,6	81,8	0,82

Şekil 4.2’de inhibitör içermeyen ve farklı konsantrasyonlarda (IV) inhibitörünü içeren ortamlarda EIS eğrileri gösterilmektedir. İnhibitör konsantrasyonu maksimum konsantrasyon değerlerine kadar çıkarıldığında metal yüzeyinde oluşan filmin direncinin arttığını söyleyebiliriz.

Çizelge 4.2’de ise çalışılan inhibitörler için EIS deneyleri sonucu elde edilen elektrokimyasal parametreler görülmektedir. Buradan da inhibitör konsantrasyonu arttırıldıkça polarizasyon direncinin (R_p) ve $\% \eta_{EIS}$ değerlerinin arttığı ayrıca maksimum konsantrasyon değerleri (100-200ppm) ile uyumlu olduğu görülmektedir.

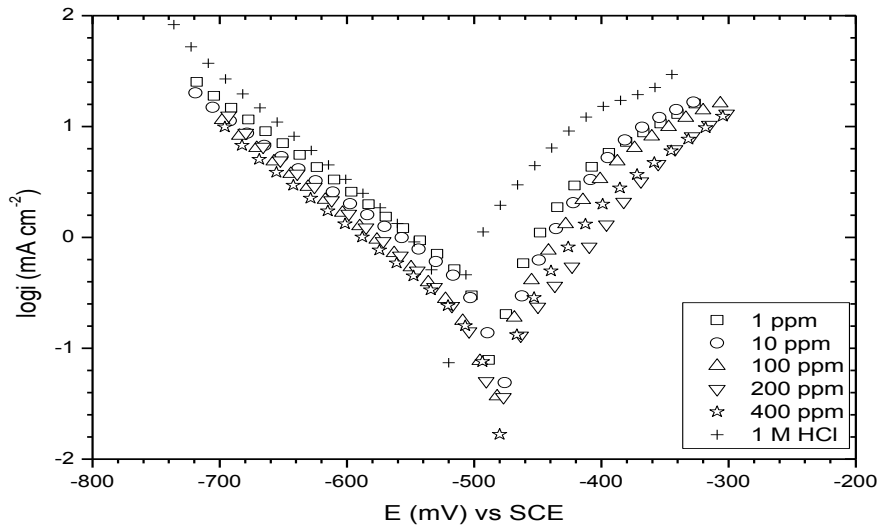
Çizelge 4.2 Çalışılan inhibitörlerin EIS yöntemi ile elde edilen elektrokimyasal parametreleri

İnhibitör	C (mg/dm ³)	R_p (ohm/cm ²)	$\% \eta_{EIS}$	İnhibitör	C (mg/dm ³)	R_p (ohm/cm ²)	$\% \eta_{EIS}$
HCl	-	30,8	-	HCl	-	30,8	-
(I)	1	25,14	-	(III)	1	65,72	53,13
	5	27,01	-		5	68,64	55,12
	10	28,07	-		10	59,25	48,02
	50	28,25	-		50	61,26	49,72
	100	30,04	-		100	83,61	63,16
	200	45,92	32,93		200	72,69	57,63
	400	51,37	40,04		400	77,7	60,36
(II)	1	29,56	-	(IV)	1	51,03	39,6
	5	36,3	15,15		5	54,71	43,7
	10	59,66	48,37		10	69,80	55,9
	50	59,48	48,22		50	140,89	78,1
	100	67,98	54,69		100	151,29	79,6
	200	66,16	53,45		200	158,77	80,6
	400	65,53	53,0		400	135,79	77,3



Şekil 4.2 (IV) inhibitörünün farklı konsantrasyonlarda EIS eğrileri

Şekil 4.3’de inhibitör içermeyen ve farklı konsantrasyonlarda (IV) inhibitörü içeren ortamlardaki Tafel eğrileri gösterilmektedir. Bu eğrilerden ilk olarak çalışılan inhibitörlerin karma (adsorpsiyon) inhibitörler oldukları anot ve katot reaksiyonlarının ikisini de azaltmalarından dolayı söylenebilir. Ayrıca Tafel eğrilerinden görüldüğü gibi inhibitör konsantrasyonu arttıkça korozyon reaksiyonlarının hızları azalmıştır.



Şekil 4.3 (IV) inhibitörünün farklı konsantrasyonlardaki Tafel eğrileri

Elde edilen tafel eğrilerine doğrusal polarizasyon yöntemi uygulanarak i_{corr} , E_{corr} ve R_p gibi bazı elektrokimyasal parametreler hesaplanmış ve bunlar Çizelge 4.1’de gösterilmektedir. Buradan görüldüğü gibi inhibitör konsantrasyonu arttırıldıkça (maksimum konsantrasyon değerine kadar), korozyon hızı (i) azalmıştır. Buna paralel olarak da R_p ve $\% \eta_{R_p}$ değerlerinin arttığı açıkça görülmektedir (Çizelge 4.1).

Çalışılan inhibitörler arasında iyi bir inhibitör olarak gösterilen (IV) inhibitörü için sıcaklık çalışmaları yapılmış, Tafel ve EIS yöntemleri ile gerçekleştirilen analizler sonucu elde edilen veriler çizelge 4.3 - 4.4’de gösterilmektedir. İki yöntem içinde sıcaklık arttırıldıkça inhibitörlerin korozyon inhibisyon verimlerinin düştüğü görülmektedir. Bunun nedeni artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin desorpsiyon yönüne kaymasıdır. Bir başka deyişle metal yüzeyine adsorbe olan inhibitör molekülleri artan sıcaklık ile yüzeyden uzaklaşmakta ve korozyon inhibisyon verimleri azalmaktadır.

Yapılan sıcaklık çalışmaları ile inhibitör molekülü ile ilgili bazı termodinamik verilerde hesaplanmıştır. Bunlar çizelge 4.5’de gösterilmektedir.

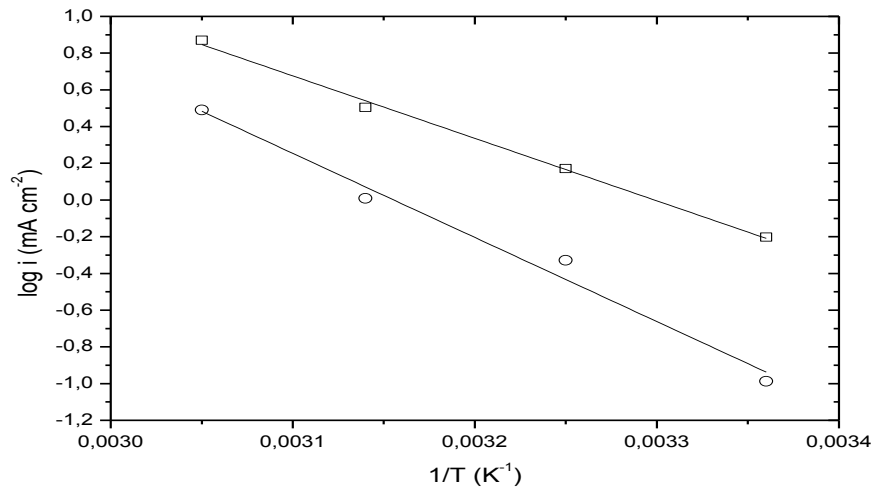
Şekil 4.4’de (IV) inhibitörü için Arrhenius denklemi ile çizilen $\log(i)-1/T$ grafiği göstermiştir. Bu eğrinin eğiminden E_a değerleri elde edilmiştir (Çizelge 4.5). Yüksek E_a değerleri inhibitör varlığındaki korozyon reaksiyonlarının gerçekleşmesi için daha fazla enerji bariyeri olduğu anlamına gelir (Martinez ve Stern 2002). (IV) inhibitörü içeren ortamda ve inhibitör içermeyen ortamdaki E_a değerleri sırasıyla -87,73 kJ/mol ve -67,2 kJ/mol’dür. Bu değerler (IV) inhibitörünün korozyon reaksiyonlarını yavaşlattığını göstermektedir. Eklenen inhibitör ile metal yüzeyinde aktif çözünme bölgeleri bloke olmakta ve korozyon hızı azalmaktadır. Bu durum aktivasyon enerjisi değerlerine yansımakta ve sonuçta metal çözünme tepkimesini zorlaştırmaktadır.

Çizelge 4.3 (IV) inhibitörünün farklı sıcaklıklarda yapılan Tafel ölçümlerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler

İnhibitör (IV)	C (mg/dm ³)	-E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA/cm ²)	β _a (mV/dec)	B _c (mV/dec)	R _p (ohm/cm ²)	%η _{RP}	%η _{Pol}	θ
HCl/298K	-	520	0,628	73	-108	28,1	-	-	-
298K	1	487,3	0,310	65	121	51,03	44,9	50,4	0,50
	5	488	0,300	66	114	54,71	48,6	52,6	0,53
	10	482	0,220	60	90	69,80	59,7	65,0	0,65
	50	486	0,120	96	89	140,89	80,1	80,2	0,80
	100	483	0,103	82	93	151,19	81,4	83,6	0,84
	200	489	0,105	54	110	158,77	82,3	83,2	0,83
	400	485	0,110	66	110	135,79	79,3	81,8	0,82
HCl/308K		532	1,48	126	144	17,50	-	-	-
308K	1	512	1,03	88	117	27,01	35,2	30,4	0,30
	5	510	1,00	87	118	28,96	39,6	32,4	0,32
	10	512	0,90	82	113	30,22	42,1	39,2	0,39
	50	508	0,79	76	120	43,99	60,2	46,6	0,47
	100	503	0,47	67	121	53,01	67,0	68,2	0,68
	200	501	0,48	65	125	51,49	66,0	67,6	0,68
	400	500	0,47	65	133	52,05	66,4	68,2	0,68
HCl/318K		530	2,6	165	162	9,5	-	-	-
318K	1	528	2,4	120	123	8,87	-	7,7	0,08
	5	526	2,0	112	118	13,21	28,1	23,1	0,23
	10	523	1,6	79	82	15,44	38,5	38,5	0,39
	50	518	1,12	77	96	21,54	56,0	56,9	0,57
	100	522	1,02	90	116	23,23	59,1	60,8	0,61
	200	521	1,08	92	111	23,81	60,1	58,5	0,59
	400	519	1,01	83	114	23,07	58,8	61,2	0,61
HCl/328K		535	7,4	206	182	3,5	-	-	-
328K	1	527	8,3	154	131	2,75	-	-	-
	5	532	7,3	150	127	4,5	22,2	1,4	0,01
	10	538	5,9	105	93	5,3	34,0	20,3	0,20
	50	523	4,7	105	95	6,52	46,3	36,5	0,37
	100	524	3,8	115	127	7,43	53,0	48,6	0,49
	200	518	3,2	122	112	7,58	53,8	56,8	0,57
	400	532	2,9	98	111	7,71	54,6	60,8	0,61

Çizelge 4.4 (IV) inhibitörünün EIS yöntemi ile yapılan sıcaklık çalışmalarında elde edilen elektrokimyasal parametreler

İnhibitör (IV)	C (mg/dm ³)	R _p (ohm/cm ²)	%η _{EIS}	İnhibitör (IV)	C (mg/dm ³)	R _p (ohm/cm ²)	%η _{EIS}
HCl/298K	-	30,8	-	HCl/318K	-	9,5	-
298K	1	54,6	43,6	318K	1	-	-
	5	55,3	44,3		5	15,6	39,1
	10	68,7	55,2		10	16,8	43,5
	50	141,6	78,2		50	22,5	57,8
	100	152,7	79,8		100	24,3	60,9
	200	158,8	80,6		200	25,6	62,9
	400	144,7	78,7		400	23,8	60,1
HCl/308K	-	17,5	-	HCl/328K	-	3,6	-
308K	1	25,3	30,8	328K	1	-	-
	5	27,8	37,1		5	4,6	21,7
	10	31,8	45,0		10	5,2	30,8
	50	45,7	61,7		50	6,1	41,0
	100	54,5	67,9		100	7,9	54,4
	200	53,0	67,0		200	8,0	55,0
	400	53,23	67,1		400	7,9	54,4



Şekil 4.4 (IV) inhibitörü ve inhibitör içermeyen 1M HCl ortamı için log(i)-1/T grafiği

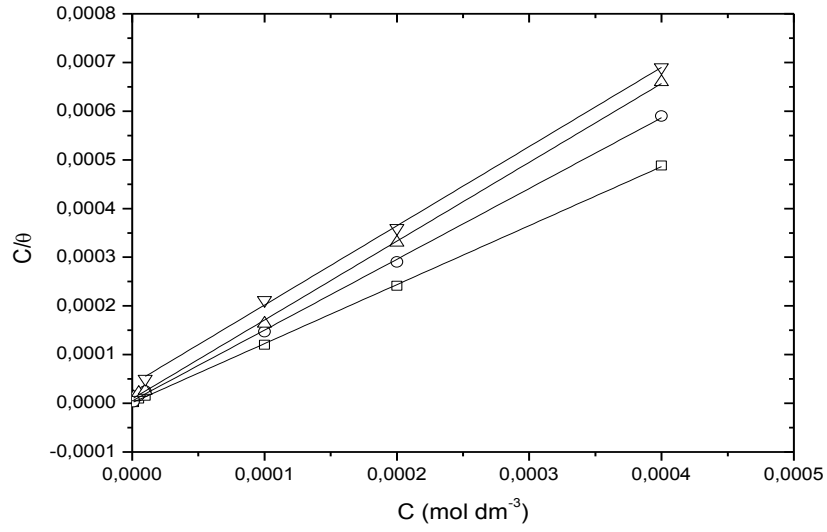
Adsorpsiyon izotermi metal yüzeyi ile inhibitör moleküllerinin etkileşimleri hakkında önemli bilgiler sağlarlar. İki ana tip etkileşim olan kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon inhibitör moleküllerinin adsorpsiyon davranışlarını açıklamak için kullanılırlar (Solmaz vd. 2011, Bockris ve Reddy 1976). Bu açıklama için K_{ads} ve ΔG^0_{ads} termodinamik verileri kullanılabilir.

Şekil 4.5’de (IV) inhibitörü için Adsorpsiyon izotermi gösterilmektedir. Bu inhibitörün adsorpsiyon izotermi Langmuir adsorpsiyon izoterminde uyumludur ($R^2=0,999$). Adsorpsiyon izoterminden K_{ads} ve ΔG^0_{ads} değerleri hesaplanmış ve bunlar Çizelge 4.5’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.5 (IV) inhibitörünün termodinamik parametreleri

Sıcaklık (K)	R^2	K_{ads}	Eğim	ΔG^0_{ads} (kJ/mol)	ΔH^0_{ads} (kJ/mol)	ΔS^0_{ads} (kJ/mol)
298	0,9999	731529	1,212	-43,405		-0,140
308	0,9992	199084	1,454	-41,530	-85,1	-0,138
318	0,9998	109373	1,619	-41,254		-0,138
328	0,9991	25549	1,627	-38,600		-0,142

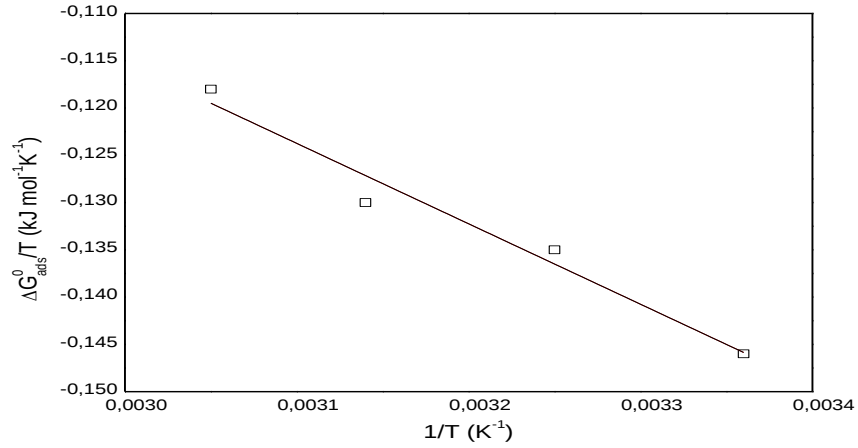
K_{ads} şekil 4.5’de eğrilerin kesim noktalarından elde edilir. Kesim noktaları ($1/ K_{ads}$) değerindedir. K_{ads} metal yüzeyinde oluşan adsorpsiyon-desorpsiyon mekanizmasının denge sabitidir. Sıcaklık arttıkça denge sabiti değeri küçülür ve denge desorpsiyon yönüne kayar. Bu nedenle sıcaklık arttıkça inhibitörlerin korozyon inhibisyon verimlerinin azaldığını yukarıda söylemiştik. Çizelge 4.5’de görüldüğü gibi artan sıcaklıkla birlikte K_{ads} değerleri azalmaktadır. Bu durum desorpsiyon mekanizmasının hızını arttırarak inhibitör moleküllerinin korozyon inhibisyon verimini düşürdüğünün bir göstergesidir.



Şekil 4.5 Çalışılan inhibitörlerin adsorpsiyon izotermi

ΔG_{ads}^0 ise genellikle -20 kJ/mol değerinde veya daha az negatif değerlerde olması yüklü metal yüzeyi ile yüklü inhibitör molekülleri arasında ki elektrostatik etkileşimlerin yani fizisorpsiyon mekanizmasının etkin olduğunun göstergesidir. ΔG_{ads}^0 değeri -40 kJ/mol veya daha fazla negatif değerlerde olması inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine koordinasyon bağları oluşturmak üzere yük paylaşımı ya da yük transferi yapması yani kemisorpsiyon mekanizmasının etkin olduğunun gösterir. Çalışmamızda (IV) inhibitörünün ΔG_{ads}^0 değerleri hesaplanmış ve bunlar çizelge 4.5’de gösterilmiştir. Bu değerler (IV) inhibitörü ile metal yüzeyi arasında kemisorpsiyon mekanizmasının etkin olduğunu açıkça göstermektedir.

Çizelge 4.5’de görülen ΔH_{ads}^0 değerleri Van’t Hoff eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 4.7’den çizilen grafiğin eğimi Eşitlik 3.8 uyarınca ΔH_{ads}^0 değerlerini verir. (IV) inhibitörü için ΔH_{ads}^0 değeri -85,1 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Eşitlik 3.9 kullanılarak da (IV) inhibitörünün çalışılan sıcaklıklarda ΔS_{ads}^0 değerleri hesaplanmış ve bunlar çizelge 4.5’de gösterilmiştir.



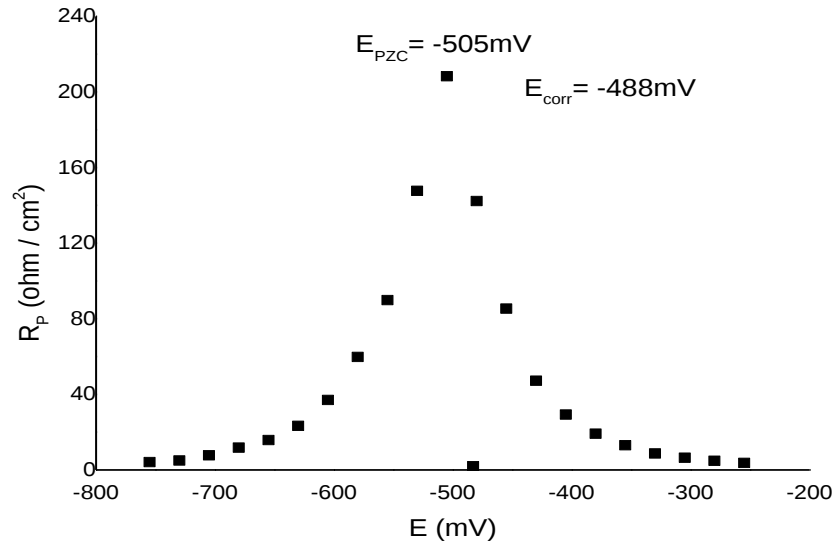
Şekil 4.7 (IV) inhibitörü için Van't Hoff denlemi ile elde edilen grafik

İnhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorbanslarının ilk adımı elektrostatik etkileşimlerdir. Bundan sonra asidik ortamda protonlanan inhibitör moleküllerinin metal yüzeyiyle yük paylaşımı veya metalin d-orbitalleri ile inhibitör molekülleri arasındaki yük transferi devreye girebilir. Adsorpsiyon mekanizması bir çok faktörden etkilenebilir. İnhibitörün yükü, dipol momenti, kimyasal yapısı, ve metal yüzeyinde ki yük bu faktörlere örnek gösterilebilir.

Metal yüzeyinde ki fazla yük, metalin açık devre potansiyeli (E_{OCP}) ile PZC ölçümleri sonucu elde edilen PZC potansiyeli (E_{PZC}) değerleri değerlendirilerek bulunabilir. Eşitlik 3.7'de Andropov rasyonel korozyon potansiyelinin (E_r) nasıl hesaplandığı gösterilmektedir. E_r , eğer pozitif değerli ise yani E_{OCP} değeri E_{PZC} değerinden daha pozitif ise metal yüzeyi pozitif yüklüdür. E_r , negatif değerde olduğunda da metal yüzeyi negatif yüklü demektir.

Şekil 4.8 (IV) inhibitörünün PZC eğrisini göstermektedir. Bu inhibitör için E_r değeri pozitif değerli bulunmuş ve metal yüzeyinin de buna bağlı olarak pozitif yüklü olduğu düşünülmüştür. Bu durumda elektrokimyasal sistem içerisinde metal yüzeyine ilk adsorplanan tür Cl anyonları olacaktır. Bu nedenle metal yüzeyi negatifleşmeye başlar. Cl⁻ iyonlarının küçük derecede hidratasyona sahip oldukları bilinir ve ayrıca spesifik adsorpsiyon ile birlikte metale fazla negatif yük sağlar ve metal yüzeyi korozyon

ortamındaki pozitif yüklü türleri çeker. Ortamda protonlanmış olarak bulunan $(IV)^+$ molekülleri ile (IV) molekülleri bir denge halindedir. $(IV)^+$ molekülleri yüzeyde çoktan adsorplanmış olan Cl^- iyonlarını bir köprü olarak kullanarak pozitif yüklü metal yüzeyine adsorplanırlar. Bunun dışında, inhibitör adsorpsiyonu ayrıca inhibitör yapısında ki heteroatomların (3 tane N atomu) serbest elektron çiftleri ve bir çok π -elektronları ile metalin d-orbitalleri arasındaki donör-akseptör etkileşimi ile meydana gelebilir. (IV) inhibitörünün elektron yoğunluğu, elektronegatif donör bir atom olan bir kaç nitrojen atomuna sahip olması ve bunların eşleşmemiş elektron çiftlerini aromatik halka yapılarına serbest bırakması sonucu artar. Elde edilen ΔG_{ads}^0 değerleri de bu durumu desteklemektedir.

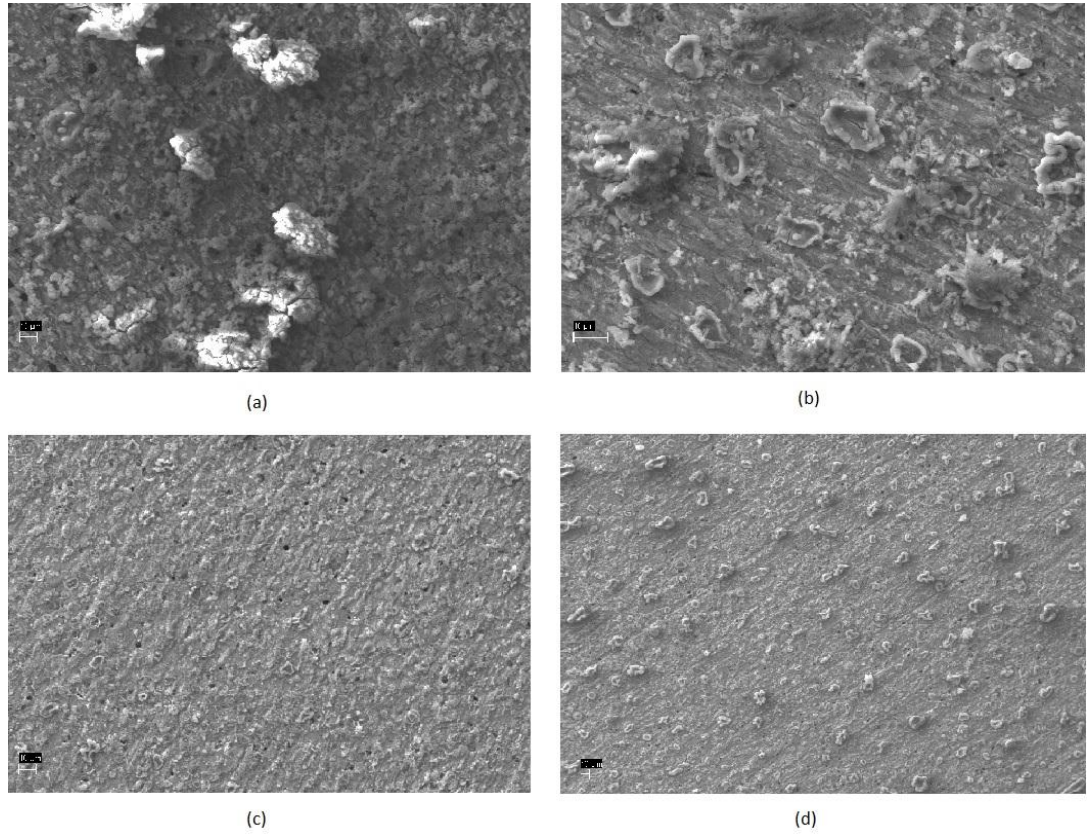


Şekil 4.8 (IV) inhibitörünün PZC analizleri sonucu elde edilen grafik

4.2 Yüzey Analizleri

Çalışmada elektrot yüzeyinin analizleri için inhibitör içermeyen ve 100ppm inhibitör derişimi içeren çözeltilerde SEM analizleri yapılmıştır. Şekil 4.9'da inhibitör içeren ve içermeyen ortamlardaki metalin yüzey morfolojisi gösterilmektedir. Bu çalışma için metal her bir inhibitörün 100ppm çözeltilerinde ve sadece 1M HCl çözeltisinde 24 saat bekletilmiş daha sonra SEM görüntüleri alınmıştır.

Şekil 4.9.a'da 1M HCl çözeltisindeki metal yüzeyinin bu agresif asidik ortamda şiddetli deformasyona uğradığı görülmektedir. (I) inhibitörünü içeren ortamdaki metal yüzeyi ise Şekil 4.9.b'de görüldüğü gibi yine deformasyona uğramıştır. (II) inhibitörünü içeren ortamdaki metal yüzeyi ise inhibitör adsorpsiyonu sonucu oluşan koruyucu film ile yüzey daha pürüzsüz görünmektedir (Şekil 4.9.c). (IV) inhibitörü içeren ortamdaki metal yüzeyi ise diğerlerine göre çok daha düzgün durumdadır ve buda yüzeyde adsorbe olan (IV) inhibitörünün etkinliğini göstermektedir (Şekil 4.9.d).



Şekil 4.9 1M HCl ortamındaki ve (I), (II), (IV) inhibitörlerini içeren ortamlardaki metal yüzeyinin SEM analizleri

a, b, c ve d sırasıyla inhibitör içermeyen 1M HCl ortamı, (I) inhibitörü, (II) inhibitörü ve (IV) inhibitörünü içeren ortamlarda ki metal yüzey morfolojileri

4.3 Teorik Analizler

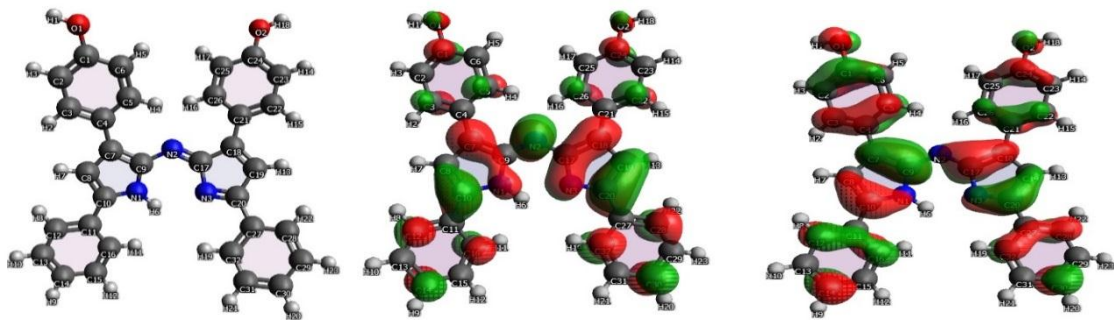
En yüksek eşleşmiş moleküler orbitaller (HOMO) sıklıkla molekülün elektron verme kapasitesi ile ilgilidir. Bu orbitallerin enerjileri (E_{HOMO}) bu nedenle korozyon

çalışmaları için önemlidir. Yüksek E_{HOMO} değerleri molekülün uygun akseptör bileşiklerine HOMO orbitallerinden elektron verme eğilimi olarak gösterilir. Bu durum göz önüne alındığında artan E_{HOMO} değerleri ile inhibitör moleküllerinin inhibisyon etkisinin arttığı söylenebilir. Yüksek E_{HOMO} değerleri sayesinde adsorplanan metal yüzeyi boyunca yük transfer mekanizmasına etki ederek adsorpsiyonu mümkün kılar.

Çizelge 4.6’da çalışmamızda incelenen inhibitör moleküllerinin E_{HOMO} değerleri gösterilmektedir. En yüksek inhibisyon etkisine sahip olan (IV) inhibitörünün en yüksek E_{HOMO} değerine sahip olduğu ve buna paralel olarak en yüksek inhibisyon etkisi gösterdiği görülmektedir (Çizelge 4.6). Ayrıca Şekil 4.10’da (IV) inhibitörünün optimize edilen geometrisi, HOMO ve LUMO orbitallerinin merkezleri görülmektedir. HOMO orbitalleri genellikle elektron yoğunluğu yüksek olan N atomunda ve aromatik halkalarda yoğunlaştığı görülmektedir.

Çizelge 4.6 Çalışmada incelenen inhibitörlerin bazı teorik parametreleri

Bileşikler	$E_{\text{HOMO}}(\text{eV})$	$E_{\text{LUMO}}(\text{eV})$	$\Delta E(\text{eV})$	$\% \eta_{\text{Rp}}$	$\mu(\text{Debye})$	TNC
(I)	-6,310	-2,100	4,210	24,24	3,0236	2,311
(II)	-5,882	-1,947	3,935	69,57	2,8763	2,942
(III)	-5,635	-1,761	3,874	68,67	1,9123	4,373
(IV)	-4,912	-2,639	2,273	81,5	1,4949	6,689



Şekil 4.10 (IV) inhibitörünün sırayla optimize edilmiş geometrisi, HOMO ve LUMO orbital merkezleri

En düşük eşleşmemiş moleküler orbitaller (LUMO) ise HOMO orbitallerinin tersine moleküllerin elektron kabul etme kapasiteleri ile ilgilidir. Düşük değerli E_{LUMO} inhibitörün metal yüzeyine kolaylıkla ek negatif yük yerleştirebileceğini belirtir.

Çizelge 4.6’da çalışmamızda incelenen moleküllerinin E_{LUMO} değerleri gösterilmektedir. Fakat bizim çalışmamızda E_{LUMO} değerleri çalışılan inhibitörler için bahsedilen sonucu gösteren bir parametre değildir.

Enerji farkı olarak adlandırılan ΔE ise genellikle statik moleküler reaktiviteyi açıklamada çok büyük öneme sahiptir ve Eşitlik 3.10’da gösterildiği gibi hesaplanmıştır. Gerçektende yüksek ΔE değerleri yüksek elektronik kararlılık ve düşük reaktivite anlamına gelmektedir. Düşük ΔE değerleri ise elektronun HOMO orbitallerinden LUMO orbitallerine daha kolay geçişi demektir. Bu nedenle inhibitör çalışmaları için ΔE değerlerinin karşılaştırılması önemlidir. Sonuç olarak iyi bir inhibisyon etkisi için ΔE ’nin düşük değerlerde olması gerekmektedir. Çalışmamızda incelenen inhibitör moleküllerinin ΔE değerleri çizelge 4.6’da görülmektedir ve buradan (IV) inhibitörünün en düşük ΔE değerlerine sahip olduğu buna paralel olarak daha yüksek korozyon inhibisyon etkisine sahip olduğu görülmektedir.

Mulliken popülasyon analizlerinin kullanımı inhibitör moleküllerinin adsorpsiyon merkezlerinin tahmininde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir ve bu çoğunlukla bütün molekül iskeleti üzerinde ki yük dağılımını hesaplamak için kullanılır. Bir çok araştırmacı daha fazla negatif yüklü hetero atom varlığının metal yüzeyine bir donör-akseptör mekanizması ile adsorplanma yeteneğini arttırdığı konusunda hemfikirdir. İnhibitörlerin inhibisyon etkilerindeki değişimler molekül yapısında elektronegatif atomların (N, O vb.) varlığına dayanmaktadır. Çizelge 4.7’de (IV) inhibitörünün molekül yapısında ki bütün atomların Mulliken atomik yükleri görülmektedir. Negatif yüklü olan N atomları, O atomları ve aromatik halka karbonları sayesinde etkili inhibisyon etkisine sahiptir. Ayrıca bu negatif yüklü atomlar üzerlerinde HOMO orbital merkezleride barındırmaktadır. Buradan yola çıkarak (IV) inhibitörünün metal yüzeyine bu merkezlerden koordinatif olarak bağlandıkları söylenebilir. PZC analizleri sonucu (IV) inhibitörünün metal yüzeyi ile kemisorpsiyon mekanizması üzerinden etkileştiğini söylemiştik ve Mulliken atomik yükleri ve HOMO orbital merkezleri de bunu desteklemektedir.

Çizelge 4.7 (IV) inhibitörünün molekül iskeletindeki atomların Mulliken cinsinden atomik yükleri

Element	Atomik Yük	Element	Atomik Yük	Element	Atomik Yük
C ₁ (Ar)	0,357	C ₁₄ (Ar)	-0,124	C ₂₇ (Ar)	0,103
C ₂ (Ar)	-0,203	C ₁₅ (Ar)	-0,134	C ₂₈ (Ar)	-0,169
C ₃ (Ar)	-0,178	C ₁₆ (Ar)	-0,185	C ₂₉ (Ar)	-0,140
C ₄ (Ar)	0,105	C ₁₇ (Ar)	0,455	C ₃₀ (Ar)	-0,121
C ₅ (Ar)	-0,176	C ₁₈ (Ar)	0,059	C ₃₁ (Ar)	-0,136
C ₆ (Ar)	-0,174	C ₁₉ (Ar)	-0,269	C ₃₂ (Ar)	-0,159
C ₇ (Ar)	0,028	C ₂₀ (Ar)	0,268	N ₁ (Ar)	-0,729
C ₈ (Ar)	-0,273	C ₂₁ (Ar)	0,099	N ₂ (Ar)	-0,566
C ₉ (Ar)	0,467	C ₂₂ (Ar)	-0,173	N ₃ (Ar)	-0,646
C ₁₀ (Ar)	0,312	C ₂₃ (Ar)	-0,202	O ₁	-0,640
C ₁₁ (Ar)	0,123	C ₂₄ (Ar)	0,358	O ₂	-0,639
C ₁₂ (Ar)	-0,170	C ₂₅ (Ar)	-0,174		
C ₁₃ (Ar)	-0,137	C ₂₆ (Ar)	-0,172		

Dipol Moment (μ) bütün moleküldeki polarlıkla ilgili bilgi verir. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda Dipol Moment ve İnhibisyon verimi arasındaki ilişki için kesin bir açıklama yoktur. Kimi çalışmalarda dipol momenti daha büyük moleküllerin daha yüksek inhibisyon etkisi verdiği söylenirken bazılarında ise dipole momentin azalması ile inhibisyon etkisini arttırmaktadır. Burada önerilen düşük değerli μ değerlerinin metal yüzeyindeki inhibitör birikimi lehine olduğudur. Çalışmamızda çalışılan moleküller için μ değerleri çizelge 4.6'da gösterilmiştir. Görüldüğü gibi inhibisyon etkisi arttıkça μ değerleri azalmıştır ve bu metal yüzeyinin düşük μ değerlerinde daha iyi örtüldüğü şeklinde yorumlanabilir. Çizelge 4.1'de gösterilen yüzey kaplama kesirleri (θ) bu yorumu desteklemektedir.

Çalışmamızda ayrıca son dönemlerde kullanılan Toplam Negatif Yük (TNC) değerleride incelenmiştir. TNC moleküldeki bütün negatif yüklerin toplamıdır ve genellikle elektron donoru olabilme yeteneği ile ilgilidir (El Adnani vd. 2013). Çalışılan inhibitörler için TNC değerleri çizelge 4.6'da gösterilmektedir. Burada da en yüksek TNC değerine sahip olan (IV) inhibitörüdür. Bu sonuçta (IV) inhibitöründe ki hetero

atom sayısının fazla olması önemli rol oynamaktadır. Diğer inhibitör moleküllerinde hetero atomların az olması TNC değerlerinin de buna paralel olarak düşük çıkmasına yol açmıştır. (IV) inhibitöründe ise diğer moleküllerden farklı olarak azot atomları bulunmakta ve bu TNC değerini arttırmaktadır.

5. SONUÇLAR

1. İnhibitör konsantrasyonu arttırıldıkça korozyon inhibisyon verimi artmıştır.
2. (IV) inhibitörünün konsantrasyonu 100-200ppm arasında olduğunda maksimum korozyon inhibisyon etkisi gözlenmiştir.
3. Empedans eğrileri Randles yöntemine uymaktadır.
4. (IV) inhibitörü E_a değeri -87,73 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Buda inhibitörün korozyon mekanizmasını yavaşlattığını açık şekilde göstermiştir.
5. Hesaplanan ΔG_{ads}^0 değerleri (IV) inhibitörünün metal yüzeyine kemisorpsiyon mekanizmasıyla adsorplandığını göstermiştir.
6. E_r değeri +17 mV olarak hesaplanmıştır ve bu metal yüzeyinin pozitif yüklü olduğunu göstermiştir.
7. Yapılan teorik hesaplamalar deneysel sonuçları desteklemişlerdir.
8. Çalışılan kalkon türevleri 1M HCl ortamında etkili korozyon inhibisyon etkisine sahip olmamakla birlikte molekül yapılarında ki hetero atom sayısı arttırılırsa daha etkin inhibitör özellikleri gösterecekleri düşünülmektedir.
9. 1,7-dihidroksi-aza-dipirimetin bileşiği etkili korozyon inhibisyon özelliklerine sahiptir ve molekül yapısına daha fazla hetero atom eklendiği takdirde inhibitör özellikleri daha da artacaktır.

KAYNAKLAR

- El Adnani Z., Mcharfi M., Sfaira M., Benzakour M., Benjelloun A.T. and Ebn Touhami M. 2013. DFT theoretical study of 7-R-3methylquinoxalin-2(1H)-thiones (R=H; CH₃; Cl) as corrosion inhibitors in hydrochloric acid. *Corrosion Science*, 68, 223–230.
- Emregül C.K. and Atakol O. 2003. Corrosion inhibition of mild steel with Schiff base compounds in 1 M HCl. *Materials Chemistry and Physics*, 88, 188-193.
- Emregül C.K., Atakol O. and Kurtaran R. 2003. An investigation of chloride-substituted Schiff bases as corrosion inhibitors for steel. *Corrosion Science*, 45, 2803-2817.
- Ergun Ü. and Emregül C.K. 2014. Azole Compounds as Corrosion Inhibitors: Part I. *JMEPEG*, 23, 213-221.
- Fouda A.S., Eldesoky A.M., Hassan A.F. and Abdelhakim A. 2014. Performance and Theoretical Study on Corrosion Inhibition of 304 SS in Hydrochloric Acid Solutions by Chalcone Compounds. *İjar*, 3, 280-300.
- Fouda A. S., Shalabi K. and Mohamed N. H. 2014. Corrosion Inhibition of Aluminum in Hydrochloric Acid Solutions Using Some Chalcone Derivatives. *IJIRSET*, 3, 9861-9875.
- Gece G. 2008. Review: The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. *Corrosion Science*, 50, 2981-2992.
- Goulart C.M., Esteves-Souza A., Martinez-Huitle C.A., Rodrigues C.J.F., Maciel M.A.M. and Echevarria A. 2013. Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, 67, 281–291.
- Guo L., Zhu S., Zhang S., He Q. and Li W. 2014. Theoretical studies of three triazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium. *Corrosion Science*, 87, 366–375.
- Hamani H., Douadi T., Al-Noaimi M., Issaadi S., Daoud D. and Chafaa S. 2014. Electrochemical and quantum chemical studies of some azomethine compounds as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M hydrochloric acid. *Corrosion Science*, 88, 234–245.
- Kegui Zhang, Bin Xu, Wenzhong Yang, Xiaoshuang Yin, Ying Liu and Yizhong Chen 2015. Halogen-substituted imidazoline derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, 90, 284-295.
- Küstü C. 2008. Asitli Ortamdaki Korozyona Karşı Schiff Bazı Temelli Bazı Yeni İnhibitörlerin Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi (Basılmış). Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 112, Ankara.
- Leçe D. H. 2008. Bazı Makro Yapılı Aromatik Schiff Bazlarının Asidik Ortamdaki Çelik Korozyonuna İnhibitör Etkisinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi (Basılmış). Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 99, Ankara.

- Leçe D. H., Emregül C.K. and Atakol O. 2008. Difference in the inhibitive effect of some Schiff base compounds containing oxygen, nitrogen and sulfur donors. *Corrosion Science*, 50, 1460-1468.
- Li X., Deng S. and Xie X. 2014. Experimental and theoretical study on corrosion inhibition of oxime compounds for aluminium in HCl solution. *Corrosion Science*, 81,162-175.
- Martinez S. and Stern I. 2002. Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system. *Applied Surface Science*, 199, 83–89.
- Sudheer and Quraishi M.A. 2013. Electrochemical and theoretical investigation of triazole derivatives on corrosion inhibition behavior of copper in hydrochloric acid medium. *Corrosion Science*, 70, 161-169.
- Yıldız R., Döner A., Doğan T. and Dehri İ. 2014. Experimental studies of 2-pyridinecarbonitrile as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, 82, 125–132.
- Yüce A.O., Mert B.D., Kardas G. and Yazıcı B. 2014. Electrochemical and quantum chemical studies of 2-amino-4-methyl-thiazole as corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution. *Corrosion Science*, 83, 310–316.
- Yıldız R. 2015. An electrochemical and theoretical evaluation of 4,6-diamino-2-pyrimidinethiol as a corrosion inhibitor for mild steel in HCl solutions. *Corrosion Science*, 90, 544-553.
- Zarrouk A., Zarrok H., Salghi R., Hammouti B., Touri R., Warad I., Bentiss F., Abou El Makarim H. and Benchat N. 2012. Quantum chemical study of some triazoles as inhibitors of corrosion of copper in acid media. *Res Chem Intermed*, 39, 1279-1289.
- Zarrouk A., Hammouti B. , Lakhlifi T., Traisnel M., Vezin H. and Bentiss F. 2015. New 1H-pyrrole-2,5-dione derivatives as efficient organic inhibitors of carbon steel corrosion in hydrochloric acid medium: Electrochemical, XPS and DFT studies. *Corrosion Science* 90, 572–584.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Alper FİTOZ
Doğum Yeri : KIRIKKALE
Doğum Tarihi : 06/10/1988
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Kdz. Ereğli Anadolu Lisesi (2006)
Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2013)
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim
Dalı (Eylül 2013 – Mayıs 2015)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Ömer Abdi Tuncer Kim San Tic ve Ltd Şti (2015)

Yayınlar (SCI)

1-Ümit Ergun, Nurdane Yılmaz, **Alper Fitoz**, and Kaan Cebesoy Emregül. Electrochemical and Quantum Chemical Studies of Triazole and Thiazole Schiff Base Compounds as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acidic Media, Materials Chemistry and Physics (2015 Under Review).

Uluslararası Kongre Sunum

1-**Alper FİTOZ**, Nurdane YILMAZ, Kaan C. EMREGÜL. The Comparison of Experimental and Quantum Chemical Analysis of Some Organic Inhibitors for Mild Steel Corrosion in Acidic Media, 9th Aegean Analytical Chemistry Days, 29 Sept-03 October 2014, Chios, Greece (Sözlü Sunum)

2- Nurdane YILMAZ, **Alper FITOZ**, Orhan ATAKOL, Kaan C. EMREGÜL. The Inhibition Effect of 3-Amino-Benzonitrile, 4 Amino-Benzonitrile and 4 Amino-Phtalonitrile on the Acidic Corrosion of Mild Steel: Part I, 9th Aegean Analytical Chemistry Days, 29 Sept-03 October2014, Chios, Greece (Poster Sunum)

3- Nurdane YILMAZ, **Alper FITOZ**, Orhan ATAKOL, Kaan C. EMREGÜL. The Inhibitory Effect of Schiff Base Compounds Derived From Benzonitrile on the Acidic Corrosion of Mild Steel: Part II., 9th Aegean Analytical Chemistry Days, 29 Sept-03 October2014, Chios, Greece (Poster Sunum)